PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 15. März 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

M. H. Pirenne, Untersuchung des Moleküls $SiHCl_3$ mit Röntgeninterferenzen. S. 145.

R. Pohlman, Über die Absorption des Ultraschalls im menschlichen Gewebe und ihre Abhängigkeit von der Frequenz. S. 159.

Berichte:

W. Maurer, Lichtanregung durch Ionen- und Atomstoß. S. 161.

Besprechungen:

K. C. Bailey, The Retardation of chemical reactions. S. 182

L. Brillouin, Les tenseurs en mécanique et en élasticité. S. 182.

E. Fermi, Moleküle und Kristalle. S. 182.

„Hydrophobic Colloids" Symposium. S. 182.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.
1. Systemnummer 25: Cäsium.
2. Systemnummer 39: Seltene Erden. 3. Systemnummer 27: Magnesium. S. 183.

J. Jeans, Die Musik und ihre physikalischen Grundlagen. S. 183.

Kalender der Technik 1939. S. 183.

J. J. von Littrow, Die Wunder des Himmels. S. 184.

H. Richter und J. F. Rider, Die Kathodenstrahlenröhre. Ihre vielseitige Anwendung in Technik, Naturwissenschaft und Medizin. S. 184.

Nachrichten. S. 184.

ABHANDLUNGEN

Untersuchung des Moleküls $SiHCl_3$ mit Röntgeninterferenzen

Von Maurice Henri Pirenne

Einleitung

Die Streuung von Röntgen- (1) oder Kathodenstrahlen (2) an Gasen liefert eine interferometrische Methode zur Messung der Dimensionen freier Moleküle. Bisher hat man schon mehr als 150 Moleküle untersucht, die meisten mit Kathodenstrahlen. Bei den Molekülen, die nur einige Atome enthalten, und nur mit diesen wollen wir uns hier beschäftigen, haben die Messungen zwei wichtige Daten geliefert: Abstände zwischen direkt verbundenen Atomen und Valenzwinkel. Der zweite Punkt soll besonders studiert werden, und zwar aus den folgenden Gründen. Es gibt eine Beziehung zwischen der Größe des Valenzwinkels B–A–B und dem Wirkungsradius der äußeren Atome B, die benachbart sind, ohne direkt aneinander gebunden zu sein (3). Wenn man über genügend gute experimentelle Angaben verfügt, d. h. zum Beispiel wenn man die Struktur einer Anzahl von Molekülen des Typs BYB kennt (wobei Y ein beliebiges Atom ist, während die Atome B immer die gleichen bleiben), könnte man den Wirkungsradius der Atome B bestimmen und damit den Verlauf des innermolekularen Potentials. Die Kenntnis dieser Wechselwirkungen zwischen gebundenen Atomen ist von großem Interesse, z. B. für die Spektroskopie vielatomiger Moleküle.

Die ersten interferometrischen Messungen wurden an den Halogenderivaten des Methans gemacht; diese Substanzen, die zu den einfachsten Molekülen der organischen Chemie zählen, sind auch später der Gegenstand vieler Arbeiten gewesen. Trotzdem ist z. B. der Winkel Cl–C–Cl in $CHCl_3$ auch jetzt noch nur schlecht bekannt. Nun erfordert aber gerade die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Atomen eine besonders genaue Bestimmung der Valenzwinkel, denn diese ändern sich nur wenig von einer Verbindung zur anderen. Die Röntgenmethode gestattet es, die notwendigen sehr zuverlässigen Resultate zu bekommen. Sie liefert eine objektive Messung der von den Molekülen gestreuten Intensität als Funktion des Winkels. Man kann experimentelle Kurven erhalten, deren Übereinstimmung mit den berechneten bemerkenswert gut ist; sie weisen im allgemeinen eine gewisse Zahl gut ausgeprägter charakteristischer Punkte auf, außerdem ist keine mehr oder minder willkürliche Vereinfachung bei der Auswertung der direkt erhaltenen Daten eingeführt worden. Leider mußten wir feststellen, daß der Einfluß einer Änderung des Winkels X-C-X bei den für Verbindungen CHX_3 (X = Halogen) möglichen Modellen auf die theoretischen Kurven zu klein ist, als daß die jetzige Experimentiertechnik ein genaues Maß dieses Winkels liefern könnte. Das ist der Grund dafür, daß wir eine dem Chloroform analoge Verbindung untersucht haben, das Silico-Chloroform, $SiHCl_3$, ein Derivat des Silans,

SiH_4. Hier hat die Lage des *Si*-Atoms einen merklichen Einfluß auf die für verschiedene Modelle der $SiCl_3$-Gruppe berechneten Kurven. Eine genaue Bestimmung der Struktur des $SiHCl_3$ ist also möglich, und wir werden sehen, daß die Bestimmung des Winkels *Cl–Si–Cl* sehr genau ist, weil sie sich in gewissem Sinne unabhängig von der absoluten Größe des Moleküls ergibt.

Vergleich der beiden interferometrischen Methoden

Die Winkelabhängigkeit des Mittelwertes der von einem Gasmolekül gestreuten Strahlung ist, wenn man vom Einfluß der Wärmeschwingungen absieht, für Röntgenstrahlung durch Formel (I) (4)

$$\bar{I}_R = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\,\frac{I_0}{R^2}\,a_e^2\left[\sum_i{}'\sum_j{}'\, f_i f_j \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}} + \sum_i{}' Z_i S_i\right] \qquad (I)$$

gegeben, und für Kathodenstrahlen durch die Formel (II) (5)

$$\bar{I}_E = \frac{I_0}{R^2}\,\frac{4}{a_H^2}\left[\sum_i{}'\sum_j{}'\, \frac{(Z_i-f_i)(Z_j-f_j)}{k^4 s^4}\,\frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}} + \sum_i{}' \frac{Z_i S_i}{k^4 s^4}\right]. \qquad (II)$$

In diesen Formeln bedeutet $\bar{I}$ die gemessene Streuintensität, I_0 die Intensität des Primärstrahles, ϑ den Winkel zwischen Primärstrahl und Beobachtungsrichtung; $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$ ist der Polarisationsfaktor für unpolarisierte Primärstrahlung, R ist der Abstand zwischen dem Molekül und dem Beobachtungspunkt, $a_e = \frac{e^2}{mc^2} = 2{,}8\cdot 10^{-13}$ cm ist der „klassische" Radius des Elektrons (e Ladung, m Masse des Elektrons und c Lichtgeschwindigkeit).

$a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0{,}53\cdot 10^{-8}$ cm ist der Radius des Wasserstoffatoms (h Plancksche Konstante). f_i der Atomformfaktor des Atoms i für Röntgenstrahlen, Z_i die Atomnummer des Atoms i; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$; λ bedeutet die Wellenlänge der Primärstrahlung, $s = 2\sin\frac{\vartheta}{2}$; l_{ij} den Abstand zwischen dem Atom i und j, wenn das Molekül aus den Atomen $1, 2, \ldots i, \ldots j, \ldots n$ besteht; S_i ist die Funktion, die die inkohärente Strahlung pro Elektron für das Atom i darstellt (6).

Die Doppelsumme $\sum_i{}'\sum_j{}'$ gibt den Beitrag der kohärenten Streuung, die Summe $\sum_i{}'$ den der inkohärenten Streuung. Nur die Terme der kohärenten Streuung, für die $i \neq j$, hängen von den innermolekularen Abständen ab. Der Atomformfaktor f für die Röntgenstrahlen und der Atomformfaktor F für Kathodenstrahlen, den man durch die Gleichung $F = \frac{Z-f}{k^2 s^2}$ definieren kann, nehmen für wachsende Werte von $\sin\frac{\vartheta}{2}/\lambda$ ab, aber der Abfall ist für Kathodenstrahlen (7) viel steiler. Für Röntgenstrahlen ist die Intensität der inkohärenten Strahlung Null für $\vartheta = 0$ und wächst dann mit wachsendem $\sin\frac{\vartheta}{2}/\lambda$ gegen den Grenzwert Z für ein Atom der Atomnummer Z, d.h. S geht gegen 1; für Elektronen hat sie ihr Maximum bei $\vartheta = 0$ und fällt dann gemäß dem Faktor $k^{-4}s^{-4}$ schnell ab. Daraus folgt, daß die relative Bedeutung der kohärenten Strahlung für Röntgenstrahlen abnimmt, für die Elektronenstrahlen aber zunimmt, denn für große Werte von $\sin\frac{\vartheta}{2}/\lambda$ wird $f = 0$ und $Z - f = Z$. Deswegen wären Messungen mit Röntgenstrahlen kleiner Wellenlänge unter großen Beobachtungswinkeln ohne Interesse für die Untersuchung der Molekülstruktur.

Bei Verwendung von Kathodenstrahlen ist der Abfall von F so steil, daß man in der Kurve für $\bar{I}_E$ als Funktion von $\sin\frac{\vartheta}{2}/\lambda$ im allgemeinen die Maxima und Minima, die durch die Funktion $\frac{\sin x}{x}$ bedingt würden, nicht beobachtet, sondern nur Wendepunkte. Im Gegensatz dazu erscheinen bei Röntgenstrahlen Maxima und Minima und sind oft sehr gut ausgeprägt (siehe Fig. 1 und 2). Man sieht sofort, daß man im Falle von Röntgenstrahlen viel leichter experimentelle Intensitätskurven erhalten kann, die genaue Messungen gestatten.

Für Röntgenstrahlen benutzt man Wellenlängen von der Größenordnung 1 Å, für Elektronen liegen sie bei 0,05 Å; im allgemeinen kann man mit der ersten Methode nur den Bereich bis $ks = 10$ überstreichen, während man mit Kathodenstrahlen bis zu $ks = 20$ gelangen kann, wenn man sich auf visuelle Messung der Lage

und Intensität verläßt. Indessen ist bei der gewöhnlichen Technik die Zahl der Daten, die ein Streubild liefert, bei Kathodenstrahlen nicht

Fig. 1. Die an CCl_4-Dampf gestreute Intensität als Funktion von $4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}/\lambda$ für Röntgenstrahlen (ohne Berücksichtigung der Polarisation).

größer als bei Röntgenstrahlen. Nehmen wir z. B. an, wir beobachten 10 scheinbare Maxima mit Elektronen und nur 3 Maxima und Minima mit der Röntgenmethode. Die Messung der Lage und Intensität dieser 3 Maxima und Minima liefert uns 12 Größen, die genau bekannt sind, gegebenenfalls sind außerdem noch die 6 Wendepunkte verwertbar; diese sind den Ergebnissen voll gleichwertig, die die 10 Maxima der Elektronenbeugung liefern, da diese visuell vermessen werden müssen; denn mit dem Mikrophotometer kann man nicht bis zu so großen Winkeln vordringen.

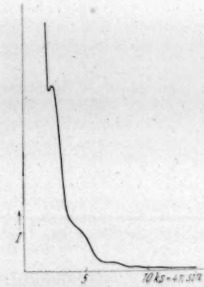

Fig. 2. Die an CCl_4-Dampf gestreute Intensität als Funktion von $4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}/\lambda$ für Kathodenstrahlen.

Die Formeln (I) und (II) enthalten die Atomformfaktoren f und F, die man nur unter der Annahme von Kugelsymmetrie für die atomaren Elektronenatmosphären verwenden darf. Man hat also der Deformation der Elektronenhüllen, die durch die chemische Bindung bewirkt wird, nicht Rechnung getragen; indessen kann diese Annäherung keinen wesentlichen Fehler für Moleküle, wie CCl_4 bewirken, denn der Beitrag der äußeren Elektronen zur Streuintensität ist für nicht zu kleine Winkel ϑ zu vernachlässigen (8).

Genaue Experimente an CCl_4 (9) mit mikrophotometrischer Vermessung der Photographien haben gezeigt, daß die beiden Methoden dasselbe Resultat ergeben, und zwar ist dieses wieder identisch mit dem Ergebnis der visuellen Methode bei Kathodenstrahlen[1]) (10). Vgl. Tabelle I.

Man konnte experimentell und theoretisch zeigen, daß der Einfluß der Wärmeschwingungen zu schwach ist, als daß er mit der normalen Meßgenauigkeit bei der Streuung von Röntgenstrahlen an CCl_4 (12) und $SiCl_4$ (11) bemerkt werden könnte, wenigstens innerhalb des bisher untersuchten Winkelbereiches. Bei der Elektronenbeugung macht sich der Einfluß der Wärmeschwingungen vom 5. Maximum an bemerkbar (9, 39, 41). Dieser Effekt hat aber noch gar keinen Einfluß auf die Abstandsbestimmung mit dem Mikrophotometer, allerdings muß man bedenken, daß man dabei im allgemeinen keine Maxima höherer Ordnung benutzt. Die visuelle Methode indessen benutzt auch Maxima höherer Ordnung; es ist noch nicht geprüft worden, ob der Effekt, der rasch mit $\sin \frac{\vartheta}{2}/\lambda$ ansteigt, nicht doch, wenigstens in bestimmten Fällen, die Messungen beeinflussen könnte.

Interferometrische Messungen an Verbindungen $YHal_4$ und $YHHal_3$

1931 hat Bewilogua (13) mit Röntgenstrahlen die Chlormethane untersucht; er hat gefunden, daß der Abstand Cl–Cl in CCl_4 kleiner war als in $CHCl_3$. Neue Messungen (übereinstimmende Ergebnisse mit Röntgen- und Kathodenstrahlen) ergeben kleinere Werte für diese Abstände, aber immer stellt man die gleiche Vergrößerung des Cl–Cl-Abstandes beim Übergang von CCl_4 zu $CHCl_3$ fest.

Es ist dabei angenommen, daß CCl_4 ein reguläres Tetraeder ist und daß der Valenzwinkel $109^1/_2{}^\circ$ beträgt. Für $CHCl_3$ hat Degard (7) festgestellt, daß für denselben Abstand Cl–Cl sowohl das Modell, wo der Winkel

[1]) Das heißt: Eigentlich ist die Struktur von „Cl_4" bestimmt worden, denn der Einfluß der Glieder CCl und damit der Lage des C-Atoms ist verhältnismäßig schwach für CCl_4.

Tabelle I

Abstand Cl–Cl in CCl_4

Beobachter	Zeit	Methode	Cl–Cl
Bewilogua (13)	1931	Röntgenstrahlen	2,99 ± 0,03 Å
Brockway und Wall (10)	1934	Elektronenstrahlen	2,87 Å
Degard, Piérard und van der Grinten (9)	1935	Elektronenstrahlen	2,86 ± 0,03 Å
		Röntgenstrahlen	2,85 ± 0,03 Å

Tabelle II

Abstand Cl–Cl in $CHCl_3$

Beobachter	Zeit	Methode	Cl–Cl
Bewilogua (13)	1931	Röntgenstrahlen	3,11 ± 0,05 Å
Degard (14)	1935	Elektronenstrahlen	2,95 ± 0,03 Å
Sutton u. Brockway (15)	1935	Elektronenstrahlen	2,93 ± 0,02 Å
Piérard (16)	1936	Röntgenstrahlen	2,96 Å

Cl–C–Cl 109½° wie das, wo er 120° beträgt, seine Experimente mit Elektronenstrahlen (mikrophotometrisch registriert) in gleicher Weise wiedergibt. Er erhält also keine direkte Bestimmung des Abstandes CCl und infolgedessen auch nicht des Valenzwinkels. Sutton und Brockway (15) geben hingegen 112 ± 2° für diesen Winkel an; die Verfasser bestimmen visuell die Intensitäten der scheinbaren Maxima und vergleichen sie mit denen der theoretisch berechneten Maxima. Die theoretischen Kurven haben sie dabei in vereinfachter Weise für verschiedene Valenzwinkel (Fig. 3) berechnet; dieses Verfahren gestattet ihnen, gewisse Molekülmodelle auszuschließen. Es scheint uns indessen, wie wir schon oben andeuteten, nicht sicher, ob in einem solchen Falle, wo die Unterschiede zwischen den verschiedenen theoretischen Kurven klein sind, nicht der Einfluß der Wärmeschwingungen diese Bestimmung des Winkels fälschen könnte[1]).

1) Ohne einen prinzipiellen Einwand machen zu wollen, glauben wir doch, auch noch auf folgenden Punkt aufmerksam machen zu müssen. Sutton und Brockway haben ihre Kurven in vereinfachter Weise berechnet, indem sie die Atomformfaktoren F als proportional der Atomnummer ansetzen [vgl. Brockway (18)]. Nun ist aber z. B. für $\sin \frac{\vartheta}{2} / \lambda = 0{,}6$ $f_e = 1{,}6$ und $f_{Cl} = 6{,}5$ (19), d. h. F_e und F_{Cl} verhalten sich wie $6{,}0 - 1{,}6 = 4{,}4$ zu $17 - 6{,}5 = 10{,}5$, das Verhältnis F_C/F_{Cl} ist also gleich 0,42, anstatt des benutzten Verhältnisses $6 : 17 = 0{,}35$. Die Glieder CCl in der Formel (2) sind also gegen ihren richtigen Wert verkleinert (um 17 Proz. an der betrachteten Stelle); das kann die Intensitätskurven so weit verändern, daß es vielleicht zu einem irrigen Wert des Verhältnisses $(C{-}Cl)/(Cl{-}Cl)$ führt, d. h. zu einem falschen Valenzwinkel.

Levy und Brockway (17) haben CBr_4 ($BrBr = 3{,}12 \pm 0{,}03$ Å) und $CHBr_3$ ($BrBr = 3{,}15 \pm 0{,}03$ Å) untersucht. Nach Angabe der Autoren kann der Abstand CBr bei $CHBr_3$ nicht gemessen werden. Es ist klar, daß es um so mehr unmöglich sein muß, den Abstand C–J in CHJ_3 zu messen.

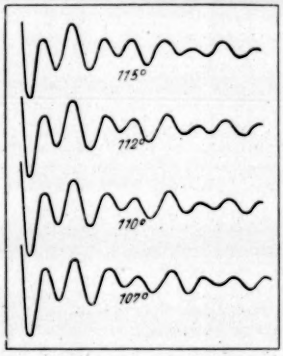

Fig. 3. Vereinfachte theoretische Kurven für $CHCl_3$ nach Sutton und Brockway (15).

Im Fluoroform CHF_3 hat das Halogen eine Atomnummer etwa gleicher Größe wie der Kohlenstoff, also muß auch der Beitrag der drei Abstände C–F und der drei Abstände F–F von derselben Größenordnung sein. Aber die für Röntgenstrahlen berechneten Kurven zeigen nur wenige und schlecht ausgeprägte Maxima (Fig. 4); das kommt von der Leichtigkeit der Atome und von ihren kleinen Abständen her. Auch in diesem Molekül wäre also die Winkelmessung schwierig. Es scheint also in der Tat bei keiner Verbindung des Typus $CHHal_3$ möglich, die von uns erstrebte direkte und genaue Bestimmung des Valenzwinkels zu erreichen[1]).

1) Anmerkung bei der Korrektur: Soeben werden die Ergebnisse einer Arbeit mit Kathodenstrahlen über CHF_3 (L. O. Brockway, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1938, im Druck) in den „Annual Reports of the Progress of Chemistry for 1937" (London, The Chemical Society 1938) veröffentlicht:

C–$F = 1{,}35 \pm 0{,}02$ Å; F–$F = 2{,}20 \pm 0{,}03$ Å;
Winkel F–C–$F = 110° \pm 1°$.

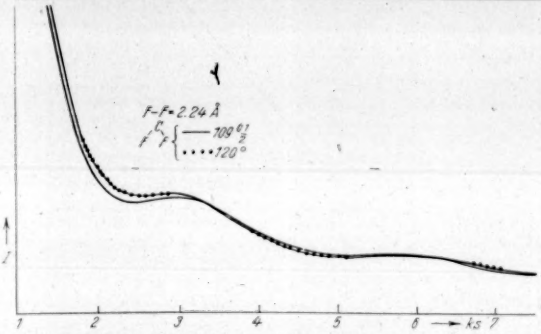

Fig. 4. Winkelverteilung der an zwei CHF_3-Modellen gestreuten Röntgenstrahlung (ohne Polarisationsfaktor).

Für $SiHCl_3$ scheinen die Bedingungen aber günstiger zu sein, denn die Atomnummern von *Si* und *Cl* liegen nahe beieinander. Wir haben für Röntgenstrahlen die Intensität als Funktion des Winkels für die $SiCl_3$-Gruppe[1]) berechnet, und zwar für zwei Modelle, wo die Valenzwinkel 110° bzw. 113° sind (Fig. 5). Die Kurven sind für

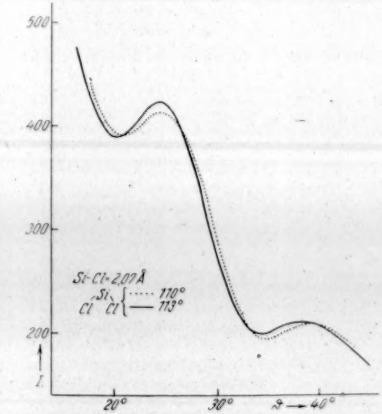

Fig. 5. Intensität der an $SiHCl_3$-Dampf gestreuten Röntgenstrahlung als Funktion des Streuwinkels für *Mo*-K_α-Strahlen, für zwei verschiedene Molekülmodelle berechnet (unter Berücksichtigung aller Korrekturen).

1) Die kohärente Intensität des *H*-Atoms kann unter unseren Versuchsbedingungen vernachlässigt werden. Es ist selbstverständlich, daß man nicht daran denken kann, die Lage der *H*-Atome durch Röntgenstreuung zu bestimmen [vgl. Thomer (20)].

Mo-K_α-Strahlung berechnet unter Anbringung aller Korrekturen, die für einen direkten Vergleich mit den experimentellen Kurven erforderlich sind.

Trotz der kleinen Differenz, die wir für den Valenzwinkel vorausgesetzt haben, zeigen die Kurven merkliche Unterschiede nicht nur in der Lage, sondern auch in der Intensität der Maxima und Minima. Der Winkel *Cl–Si–Cl* muß sich also am $SiHCl_3$ messen lassen.

Die Untersuchung von $SiHCl_3$ mit Röntgenstrahlen ist auch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus interessant; wie Tabelle III zeigt, ergibt die einzige Röntgenmessung an $SiCl_4$ einen viel größeren Wert für *Cl–Cl* als alle Messungen mit Kathodenstrahlen. Es ist möglich, daß diese Messung mit einem Fehler behaftet ist, ähnlich dem von Bewilogua (13) an CCl_4; unsere Röntgenmessungen an $SiHCl_3$ werden einen weiteren Hinweis in dieser Richtung liefern.

Tabelle III

Abstand *Cl–Cl* in $SiCl_4$

Beobachter	Zeit	Methode	*Cl–Cl*
Wierl (21)	1931	Elektronenstrahlen	3,29 ± 0,05 Å
James (11)[1])	1932	Röntgenstrahlen	3,35 Å
Braune und Knoke (22)	1933	Elektronenstrahlen	3,27 Å
Brockway und Wall (10)	1935	Elektronenstrahlen	3,29 ± 0,03 Å

Experimenteller Teil

Substanz

Das Silikochloroform wurde nach der Methode von Combes (23) dargestellt; man läßt dabei einen Strom trockner Salzsäure auf eine Legierung von 20 Proz. Silizium und 80 Proz. Kupfer bei einer Temperatur von 300° auftreffen. Die so erhaltenen Chlorderivate des

1) Im Artikel von James muß es statt *Si–Cl* = 2,17 Å heißen 2,05 Å. Die Berechnungen gehen durchweg von dem Wert *Cl–Cl* = 3,35 Å aus, dem *Si–Cl* = 2,05 Å entspricht; sie werden also von dem Fehler nicht berührt (private Mitteilung von Prof. James).

Silans werden mittels einer Mischung von Trockeneis und Alkohol kondensiert, die Ausbeute beträgt ungefähr 80 Proz. $SiHCl_3$, der Rest ist hauptsächlich $SiCl_4$[1]).

Da das Reinigungsverfahren von Stock und Zeidler, das mit fraktionierter Kondensation im Vakuum arbeitet, für Mengen über einige ccm zeitraubend wird, haben wir 300 ccm des Ausgangsproduktes destilliert, um zunächst eine Grundsubstanz zu gewinnen, die zwischen 31,2° und 33,3° C übergeht. Diese Portion wurde nochmals in einem Gefäß destilliert, das ganz aus Glas hergestellt und mit einer Vigreux-Kolonne von 70 cm Länge versehen war. Der Siedepunkt der für die Messungen verwandten Fraktion liegt bei $31{,}8 \pm 0{,}15°$ (bezogen auf 760 mm *Hg*). Stock und Zeidler geben dafür 31,8° an. Wir wollten die Reinheit der Substanz noch durch eine Messung des Dampfdruckes bei 0° C bestätigen. $SiHCl_3$ reagiert aber mit den geringsten Spuren Wasser und bildet *HCl* und feste Kieselsäure. Man findet immer *HCl* in Silikochloroform, das in Glasgefäßen aufbewahrt wurde; um dieses *HCl* auszuschließen, haben wir es in ein Gefäß von −190° C (flüssige Luft) kondensiert; das Silikochloroform wurde bei −125° (zähe Alkoholmischung) gehalten (die Schmelztemperatur des $SiHCl_3$ beträgt −126,5°). Behandelt man die Substanz einige Stunden lang in dieser Weise, dann stellt sich der Dampfdruck der Flüssigkeit bei 0° C konstant auf 218 mm *Hg* ein. Stock und Zeidler geben für 0° 218,1 mm *Hg* für reines $SiHCl_3$ an und 217,3 mm für $SiHCl_3$ mit 1 Proz. $SiCl_4$. Diese Messungen der Dampfspannung beweisen, daß die verwandte Substanz weniger als 1 Proz. Verunreinigungen enthält.

Da das Silikochloroform sehr leicht entflammbar und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, haben wir mit ihm immer in einem Vakuumapparat gearbeitet; wir haben dabei aber nicht die Stockschen Quecksilberventile benutzt, sondern an ihrer Stelle Glashähne verwendet; man kann diese brauchen, wenn man sie mit Apiezonfett *M* schmiert, das sich nur langsam unter der Einwirkung von $SiHCl_3$ zersetzt, während bei Ramsayfett die Reaktion schnell geht. Bei langer Einwirkung des $SiHCl_3$ bildet auch das Apiezonfett einen widerstandsfähigen Kitt. Diese Eigenschaft wurde benutzt, um ein Glimmerfenster in der Beugungskammer anzubringen.

1) Nach Stock und Zeidler (24) enthält das Rohprodukt auch SiH_2Cl_2 und SiH_3Cl in kleinen Mengen. Ginge man von genügend großen Mengen des Rohproduktes aus, wäre es möglich, ohne große Schwierigkeiten diese Substanzen abzutrennen, die bisher noch nicht untersucht worden sind, wahrscheinlich nur deshalb, weil ihre Gewinnung auf normalem Wege zu kompliziert ist.

Um die Expositionszeiten abzukürzen, haben wir den Dampf unter Druck gesetzt, wie wir später noch näher ausführen werden. Wir haben bei der Dampfdruckmessung bis zu 5 at den Glasapparat nach Fig. 6 benutzt und dabei wie

Fig. 6. Apparat zur Dampfdruckmessung an $SiHCl_3$.

folgt gearbeitet: das *Hg* in *D* ist zuerst gefroren und bildet einen Pfropfen, der das Gefäß *S* auszupumpen gestattet, um dann das Silikochloroform darin zu kondensieren. Danach werden *B* und *A* abgeschmolzen. Die (mit Quecksilber) kalibrierte Kapillare *NA* (1 mm Durchmesser) ist

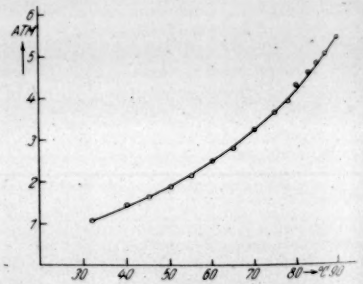

Fig. 7. Dampfdruck von $SiHCl_3$.

also in diesem Augenblick mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt. *R* wird in ein Bad bekannter Temperatur gebracht; die Messung des

Volumens AN gestattet die Berechnung des Druckes in der Kapillare und damit des Dampfdruckes, der ihm auf der anderen Seite der Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält. Fig. 7 gibt die Ergebnisse der Messungen wieder, ihre Genauigkeit, $\pm$ 0,1 at, genügt für unsere Zwecke.

Die verwertbare Streustrahlung als Funktion des Gasdruckes

Wir haben eine Zelle vom gleichen Typ wie die von van der Grinten (12) benutzt. Der Primärstrahl tritt durch das Fenster A in das Gas ein, der gestreute Strahl z. B. in Richtung OB geht von dem Streuspalt bei O im Mittelpunkt der Zelle aus und durchquert das Gas auf der Strecke OB, bevor er an das Fenster $FBDE$ gelangt (Fig. 8). Diese Anordnung ist

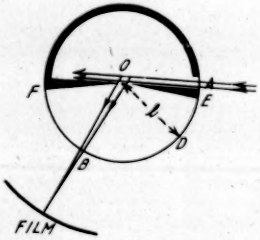

Fig. 8. Schema der Streuapparatur.

ganz analog zur Pulvermethode von Debye-Scherrer; sowohl Primär- wie Sekundärstrahlung sind durch einen beträchtlichen Weg im Gas geschwächt. Die Absorption wächst mit dem Druck ebenso wie die von der Volumeneinheit gestreute Intensität; es existiert also ein Maximum der Streustrahlausbeute für die Zelle bei einem bestimmten Druck. Das Arbeiten mit Druck ist wichtig, um die Expositionszeiten auf ein Minimum zu bringen. Diese können bis zu 100 Stunden betragen, wenn man monochromatische Röntgenstrahlen verwendet, was für genaue Intensitätsmessungen unerläßlich ist.

Bestrahlt man ein Volumen v mit der Intensität I_0, dann erhält man eine gestreute Intensität proportional der Zahl der Elektronen in diesem Volumen: $I_{gestr.} = K \cdot I_0 \cdot v \cdot n \cdot c$; n ist dabei die Zahl der Elektronen im ccm Gas bei einer Konzentration c gleich eins. K ändert sich, wenn man es streng nimmt, von Substanz zu Substanz, aber praktisch kann man es als konstant ansehen. Die Primärstrahlung wird auf ihrem Weg von A nach O durch Absorption geschwächt, ebenso ist die Sekundärstrahlung von O nach B nochmals geschwächt, und zwar beide um den Faktor $e^{-l\mu c}$; l ist der Radius der Zelle, μ ist der lineare Absorptionskoeffizient für das Gas bei der Konzentration 1. Die verwertbare Streuintensität i, die die Zelle verläßt, ist also gegeben durch

$$i = K \cdot I_0 \cdot v \cdot n \cdot c\, e^{-2l\mu c}.$$

Diese Funktion hat ein Maximum für $\mu c = \frac{1}{2l}$; es gibt also für jede Substanz eine günstigste Konzentration[1]). Um die Verhältnisse für alle Substanzen in einer Kurve darstellen zu können, ist es bequem, statt i die Funktion $Y = \mu c\, e^{-2l\mu c}$ in Abhängigkeit von μc zu betrachten; sie ist für unseren Zellenradius $l = 1{,}45$ cm in Fig. 9 aufgezeichnet. Für eine gegebene Substanz ist die Streuintensität für jede Konzentration proportional der Ordinate Y für diese Konzentration. Will man die verwertbare Intensität für zwei Gase 1 und 2 vergleichen,

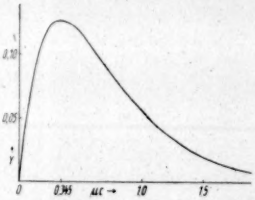

Fig. 9. Die Funktion $Y = \mu \cdot c \cdot e^{-2 \cdot 1{,}45\, \mu c}$.

braucht man nur noch die entsprechenden Y-Werte mit $\frac{n_1}{\mu_1}$, bzw. $\frac{n_2}{\mu_2}$ zu multiplizieren. Die letzte Rechnung ist natürlich nur eine Annäherung, da K keine universelle Konstante ist.

In unserer Zelle liegt der günstigste Wert ($\mu c = \frac{1}{2l} = 0{,}345$) bei 100° für $SiHCl_3$ bei einem Druck von 0,43 at für Eisenstrahlung, bei 0,83 at für Kupferstrahlung und bei 7,4 at für *Mo*-Strahlung. Läßt man die Substanz unter Atmosphärendruck sieden, ist für *Fe* und *Cu*-Strahlung das Maximum bereits überschritten[2]), während man es bei *Mo* noch längst nicht erreicht hat. Wir haben in der Tat feststellen können, daß bei *Mo*-Strahlung, wenn man den Druck von 0,8 auf 2,5 und 4,3 at erhöht, unter

1) Herzog (26) hat diese Rechnung zuerst veröffentlicht; dasselbe Resultat haben wir veröffentlicht (27), ohne von der früheren Arbeit von Herzog zu wissen.

2) Dies wäre nicht so für Substanzen wie Wasser bei *Cu*-Strahlung. Thomers (20) Belichtungszeiten von 250 Stunden könnten bei Arbeiten unter Druck wesentlich vermindert werden.

sonst gleichen Bedingungen die Streuintensität stark ansteigt. Mit letzterem Druck konnten wir die Belichtungszeit bei kristallreflektierter monochromatischer Strahlung für kräftige Aufnahmen von 100 auf 35 Stunden herabdrücken; in nur 8 Stunden konnten wir weniger intensive Bilder erhalten, auf denen das zweite und dritte Maximum noch zu vermessen war (das erste Maximum lag bei einem zu kleinen Winkel, als daß es noch beobachtet werden konnte).

Wir stellten auch eine Aufnahme (mit Mo–K_α) her, bei der die Zelle mit flüssigem Benzol ($\mu c = 0{,}56\ cm^{-1}$) gefüllt war, sie zeigte eine Streuintensität, die mehr als 1omal stärker ist als die von $SiHCl_3$ unter 4,3 at und 100° ($\mu c = 0{,}2\ cm^{-1}$). Das ist in Übereinstimmung mit unserer Berechnung, denn n, die Zahl der Elektronen pro cm^3, ist für flüssiges Benzol viel größer. Im Gegensatz dazu war es unmöglich, den Film zu schwärzen, wenn die Zelle mit flüssigem CCl_4 gefüllt war, was vorauszusehen war, da $\mu c = 17{,}2\ cm^{-1}$ ist. Wollan (28) hat die Streuintensität von Argon unter verschiedenen Drucken bis zu 7 at bestimmt, um empirisch den besten Druck herauszubekommen. Der Durchmesser seiner Zelle war 11,43 cm[1]) und der Absorptionskoeffizient des Argons bei Mo-Strahlung für 20° C unter 1 at 0,0277; berechnet man die Intensitätsdruckkurve (Fig. 10), so findet man Übereinstimmung mit Wollans Ergebnissen.

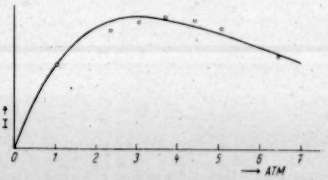

Fig. 10. Druckabhängigkeit der Streuintensität für Argon und Mo–K_α-Strahlung, — berechnet, ooo Werte von Wollan (28).

Man könnte für höhere Drücke befürchten, daß die Molekül-Molekül-Interferenzen in Erscheinung träten; ihre Intensität hängt von $\frac{\Omega}{V}$ ab (29), wobei Ω die Summe der Eigenvolumina der Moleküle und V das von ihnen wirklich eingenommene Gesamtvolumen ist. Für unsere Drucke ist der Faktor niemals größer als 0,01, der „äußere" Effekt ist also zu vernachlässigen.

1) Man muß nach einer privaten Mitteilung von Prof. Wollan 4,5 Zoll statt 5,5 Zoll annehmen.

Die von einem Volumen gestreute Intensität ist der Konzentration c des Gases proportional; diese Sekundärstrahlung wird nun wiederum vom Gase gestreut und gibt Anlaß zu einer Tertiärstrahlung, deren Intensität mit c^2 proportional ist (30). Die Bedeutung falscher Tertiärstrahlung wächst also viel schneller mit dem Druck als die von Sekundärstrahlung. Für $SiHCl_3$ kann man die Größenordnung abschätzen, wenn man ein isotropes Streuvermögen gleich dem von $Si + 3\,Cl$ für Mo–K_α und $\vartheta = 90°$ annimmt. Dann wird von 1 cm^3 $SiHCl_3$ unter 4,3 at bei 100° in eine beliebige Richtung eine Intensität von $1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\frac{I_0}{R^2}$ gestreut, wobei R der Abstand des Beobachtungspunktes vom Gasvolumen und I_0 die einfallende Intensität bedeutet. Aus der Geometrie des noch zu beschreibenden Apparates kann man berechnen, daß die Intensität der auf den Film gelangenden falschen Streustrahlung nur einige 10^{-3} der Sekundärstrahlung beträgt.

Wenn es uns, soweit wir wissen, erstmalig gelungen ist, die gestreute Intensität um einen Faktor 3 zu vermehren, so ist dies dem gleichzeitigen Gebrauch einer Zelle mit kleinem Durchmesser und einer kurzwelligen Strahlung zu verdanken. Die Anordnungen von Wollan und Herzog geben höchstens einen Faktor 1,5. In der Tat hat der erste Verfasser Mo-Strahlung (0,71 Å) verwendet, benutzt aber eine Zelle mit größeren Ausmaßen, der zweite Verfasser hat wohl eine kleine Zelle, verwendet aber Cu–K_α-Strahlung (1,54 Å), die viel stärker absorbiert wird als Mo-Strahlung. Man könnte ohne Zweifel nochmals einen Faktor 2 gewinnen, wenn man Ag–K_α-Strahlung (0,56 Å) und noch höhere Drücke verwendet; denn die Absorptionskoeffizienten für Ag-Strahlung sind nur halb so groß wie für Mo-Strahlung.

Streukammer (Fig. 11 und 12)

Unsere Zelle ist im wesentlichen der von van der Grinten analog (12, 25). Sie ist aus rostfreiem Stahl Poldi AKV gebaut. Bringt man das Metall längere Zeit mit warmem $SiHCl_3$ in Kontakt, so zeigt es keine Veränderung, sogar dann, wenn man es an freie Luft bringt. Unter gleichen Bedingungen wird ein Apparat aus Messing mit Schrauben aus gewöhnlichem Stahl sehr stark angegriffen.

Der Primärstrahl geht durch den Doppelspalt F, tritt durch das Glimmerfenster E in die Zelle ein, wird im Gas gestreut und läuft sich schließlich in der Absorptionseinrichtung APC tot, Ag ist eine dünne Silberfolie und P ein Bleiplättchen, dessen Strahlung nach rückwärts

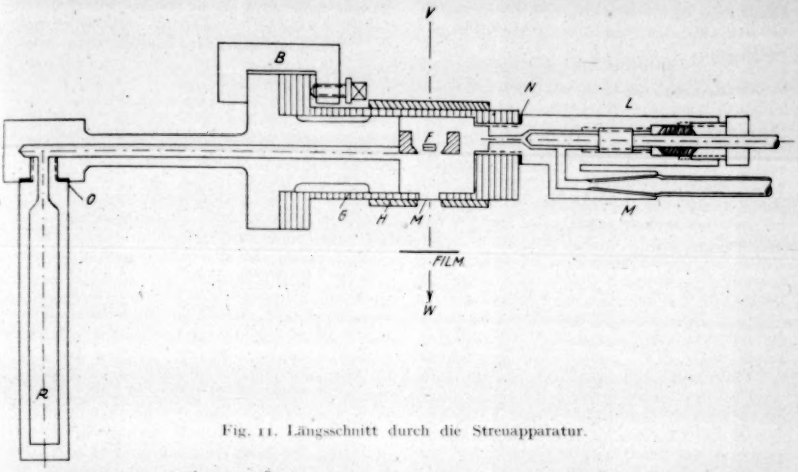

Fig. 11. Längsschnitt durch die Streuapparatur.

wegen des hohen Atomgewichtes gering ist. Die Prismen C und D begrenzen im Mittelpunkt der Zelle den Streuspalt von 3 mm Größe. Die Dimensionen der Prismen sind so gewählt, daß Sekundärstrahlung weder vom Fenster E noch vom Absorber APC her den Film im untersuchten Winkelbereich (15–135°) erreichen kann.

Das Glimmerfenster (Muskowit) ist zwischen das Rohr G und den Ring H gepreßt; beide Teile sind für das Eintritts- und Austrittsfenster der Röntgenstrahlen durchbohrt. Die Dichtung wird durch Apiezonfett erreicht; wie wir schon oben darlegten, erhärtet dieses Fett bei längerem Kontakt mit $SiHCl_3$. Der Ausdehnungskoeffizient von Glimmer ist kleiner als der von Stahl; bringt man das Fenster kalt auf, so wird es etwas gespannt, wenn man die Zelle heizt, hält dies aber ohne Beschädigung aus. Würde man es hingegen warm aufbringen, so würde es beim Abkühlen rissig und damit unbrauchbar werden. Vorversuche ergaben, daß ein 45 μ dickes Fenster 8 at aushält. Es wird dabei nicht merklich deformiert, während Aluminium sich sehr stark verbiegt. Die von uns verwandten 50 μ Folien absorbierten weniger als 10 Proz. der Mo-Strahlung, halten aber die Fluoreszenzstrahlung von Silizium und Chlor vollständig zurück.

Das äußere Rohr G, das die Glimmerfenster trägt, ist an dem Träger des Streuschutzes durch einen Planschliff mit Hilfe von 6 Schraubzwingen (Fig. 11) befestigt; die Verbindung wird durch eine dünne, leicht gefettete Zinnfolie bewerkstelligt. Der Vorratsbehälter R für die Substanz ist durch einen Kanal in der Apparatachse mit der Streukammer verbunden. Das Ganze ist durch 3 Schrauben – wegen der Wärmeisolation unter Zwischenschaltung von „Micalex"-Prismen – auf dem Träger des Spaltes F befestigt. Ein Nadelventil L, dessen Packung aus einer Mischung von Asbest und Apiezonfett besteht, verbindet die Kammer mit dem Glasröhrensystem der Vakuumapparatur, und zwar über einen gefetteten Glas-Metall-

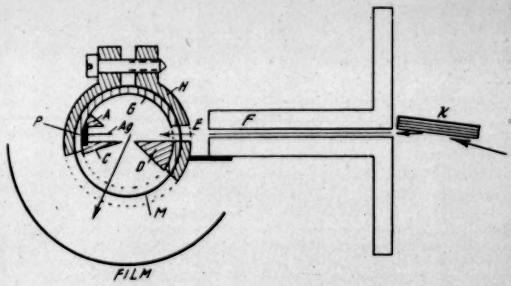

Fig. 12. Querschnitt F–H durch die Streuapparatur.

schliff M. Die anderen Verbindungen N und O des Apparates werden durch gepreßtes Blei bewerkstelligt. Diese Bauart der Zelle hat es ermöglicht, das Vakuum (10^{-2} mm Hg) während mehrerer Wochen aufrechtzuerhalten, und sie hat auch ohne den geringsten Fehler mehr als 100 Stunden in geheiztem Zustand unter Druck funktioniert[1]).

Die Temperatur des Vorratsbehälters R wird konstant gehalten und bestimmt den Druck im Apparat. Der Behälter taucht in eine Flüssigkeit, die durch elektrische Heizung am Sieden gehalten wird (z. B. Benzol bei 80°). Der übrige Teil der Zelle muß natürlich auf einer höheren Temperatur als R gehalten werden. Einige Teile werden elektrisch geheizt: nämlich die, wo Löcher für Thermometerstutzen angebracht waren. Der übrige Teil wird von einem Kupferrohr umhüllt, durch das Wasserdampf von 100° strömt. Auf diese Weise ist die Gefahr einer örtlichen Überhitzung und damit einer Zersetzung der Substanz vermieden. Der gefettete Schliff M und die Packung des Nadelventils werden durch Wasser gekühlt.

Der zylindrische Filmträger — Radius 32,6 mm — wird im Inneren durch Wasser gekühlt; er kann reproduzierbar genau am Apparat angebracht werden und wird durch eine Schraube festgeklemmt. Der Film wird gegen einen Verstärkerschirm gepreßt und ist mit schwarzem Papier bedeckt. Drei kleine Metallstreifen geben einen Schatten auf dem Film und dienen so als Winkelmarken.

Während der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen konnten wir keine Spur von Zersetzung am $SiHCl_3$ feststellen: es bildet sich kein fester Niederschlag in der Zelle, und der Dampfdruck des bestrahlten Präparates ist nicht höher als der einer Vergleichsprobe, die während der gleichen Zeit in einem Glasbehälter aufbewahrt wurde. Wir haben deshalb von einem Umpumpen der Substanz abgesehen.

Herstellung der Aufnahmen

Die Röntgenstrahlen werden in einer Ott-Röhre (31) erzeugt, die durch einen Dreiphasengleichrichter für konstante Spannung mit 3 Glühventilen und einem Ölkondensator gespeist wird. Die Röhre wird im allgemeinen mit 30 mA und 40 kV betrieben; unter diesen Umständen ist die Strahlung zweiter Ordnung gegenüber Mo–K_α zu vernachlässigen. Der Monochromator besteht im wesentlichen (Fig. 11) aus einem Steinsalzkristall K, der elektrisch etwas geheizt wird, um Kondensation von Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche zu vermeiden.

Vor jeder Versuchsreihe wurde eine Aufnahme mit evakuierter Zelle gemacht, um nachzuweisen, daß keine falsche Strahlung vorhanden ist. Außerdem wurde der Apparat durch eine Aufnahme an CCl_4 (Kahlbaum p. a.) unter den gleichen Bedingungen wie bei $SiHCl_3$ geprüft. Eine solche Prüfaufnahme soll weniger die Lage der Winkelmarken mit großer Genauigkeit festlegen, als mit Sicherheit systematische Fehler ausschließen.

Auf den gleichen Film wurden Intensitätsmarken gedruckt, dazu diente ein rotierender logarithmischer Sektor, dessen Stufen sich wie 3 : 2 verhielten.

Für die Aufnahmen verwandten wir doppelt begossene Filme von „Eastman Kodak, Ultraspeed, Dupli-Tized". Als Verstärkerfolien benutzten wir Schirme von Kodak „Back"[1]), die für Mo sehr stark wirksam sind.

Die Aufnahmen wurden dann mit einem Mikrophotometer (Kipp) vermessen. Der Einfluß des Filmkornes wurde, soweit das ging, durch Verwendung eines großen Photometerspaltes herabgedrückt.

Ergebnisse und Diskussion[2])

Fig. 13 gibt die an $SiHCl_3$-Dampf gestreute Intensität als Funktion des Winkels, und zwar auf Grund von 4 Aufnahmen. Fig. 14 gibt die

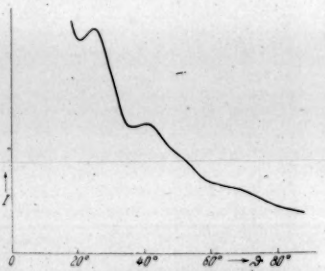

Fig. 13. Experimentelle Streukurve für $SiHCl_3$ ($\lambda = 0{,}71$ Å).

[1]) Eine Zelle dieser Bauart würde es natürlich auch gestatten, Dämpfe unter vermindertem Druck zu untersuchen. Z. B. ist dies nötig für Substanzen, die sich am Siedepunkt zersetzen, genannt sei Dichlorbutan 1,4, das aus diesem Grunde noch nicht untersucht wurde (33).

[1]) Vorläufige Versuche mit dem neuen Schirm „Ilford Fluorazure" (32) ergaben, daß dieser Schirm für Mo-Strahlung noch etwa viermal wirksamer ist.

[2]) Eine kurze Veröffentlichung erfolgte in: Comptes Rendus **206**, 516, 1938.

theoretische Kurve wieder, die mit den Abständen $Si–Cl = 1{,}98$ Å und $Cl–Cl = 3{,}27$ Å, d. h. für einen Winkel $Cl–Si–Cl$ von 111,5°, be-

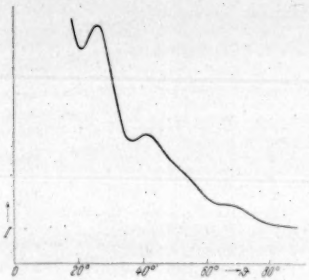

Fig. 14. Theoretische Streukurve für $SiHCl_3$ ($\lambda = 0{,}71$ Å, $Si–Cl = 1{,}98$ Å, $Cl–Cl = 3{,}27$ Å).

rechnet wurde. Die Atomformfaktoren wurden den Tabellen von James und Brindley (19) entnommen.

Die inkohärente Intensität wurde nach Bewilogua (6) berechnet, die Korrektionen wegen der Polarisation (12), des strahlenden Volumens (33), der Absorption (34) und der Spaltbreite (12) wurden in der üblichen Weise angebracht.

Die Übereinstimmung zwischen den 2 Kurven ist gut, wenn man an die Lage der charakteristischen Punkte denkt, aber die Maxima und Minima sind in der experimentellen Kurve weniger ausgeprägt. Die Wärmeschwingungen würden zwar in demselben Sinne wirken, aber ihr Einfluß ist zu klein, um die beobachtete Differenz zu erklären; wir müssen also das Vorhandensein eines Schleiers annehmen. Wir dürfen aber annehmen, daß dieser Schleier für ein benachbartes Maximum und Minimum gleich groß ist. Diese Annahme wäre nur dann unberechtigt, wenn sich der Schleier rasch mit dem Streuwinkel ändern würde; das aber könnte nur dann der Fall sein, wenn im $SiHCl_3$ eine beträchtliche Menge eines mehratomigen Moleküls als Verunreinigung vorhanden wäre, das ist aber völlig ausgeschlossen. Daraufhin können wir das Verhältnis r durch die folgende Gleichung definieren:

$$r = \frac{(\text{Intensität des 2. Max.}) - (\text{Intensität des 2. Min.})}{(\text{Intensität des 3. Max.}) - (\text{Intensität des 3. Min.})}\ ^{1}),$$

und dann mit vollem Recht das im Versuch gefundene r mit dem theoretischen r vergleichen. Dieses Verhältnis kann genügend genau bestimmt werden, denn die Intensitätsdifferenz zweier nahe beieinanderliegenden Punkte ist viel sicherer zu messen als die Intensität selbst. Die Messung von r gestattet eine Bestimmung des Valenzwinkels, die unabhängig — wenigstens zu einem gewissen Grad — von der Bestimmung der absoluten Dimensionen des Moleküls ist. Legt man die theoretischen Kurven für Modelle der Gruppe $SiCl_3$, die sich um einige Prozente unterscheiden, zugrunde, so kann man in der Tat feststellen, daß das Verhältnis r sich um ungefähr 7 Proz. vergrößert, wenn man alle Dimensionen von $SiCl_3$ um 1 Proz. vergrößert; läßt man den Abstand $Si–Cl$ konstant, vergrößert aber den Winkel $Cl–Si–Cl$ um 1° — das entspricht einer Vergrößerung des Abstandes $Cl–Cl$ allein um weniger als 1 Proz. —, so wächst r um etwa 15 Proz. Das Verhältnis r ist also mindestens viermal empfindlicher gegenüber der Form des Moleküls als gegenüber seiner absoluten Größe. Ähnliche Überlegungen sind schon von Kaiser (35) angestellt worden, im Prinzip verfährt er genau so wie die visuelle Methode zur Bestimmung der Valenzwinkel mit Kathodenstrahlen (18); hier ist das Verfahren zum ersten Male wirklich quantitativ verwendet worden.

Das oben angegebene Modell ergibt rechnerisch $r = 3$, gemessen wurde $r = 3 \pm 0{,}5$. Die Fehlergrenze von $\pm 0{,}5$ stellt den größtmöglichen experimentellen Fehler dar, er entspricht $\pm 1°$ des Winkels $Cl–Si–Cl$. Nimmt man an, der Einfluß der Wärmeschwingungen bei $SiHCl_3$ sei fast genau so groß wie bei $SiCl_4$, so zeigt eine Überschlagsrechnung, daß dieser Temperatureffekt kleiner ist als die experimentellen Fehler. Für die Atomabstände zeigt eine genaue Fehlerdiskussion, daß wir mit $\pm$ 1 Proz. rechnen dürfen. Unsere Resultate sind demnach:

Winkel	$Cl–Si–Cl$	$= 111{,}5° \pm 1°$
Abstand	$Cl–Cl$	$= 3{,}27 \pm 0{,}03$ Å
Abstand	$Si–Cl$	$= 1{,}98 \pm 0{,}02$ Å.

Wir müssen dabei bedenken, daß die Bestimmung des Valenzwinkels durch eine solche Methode nur dem Umstand zu verdanken ist, daß wirkliche Maxima und Minima in den Intensitätskurven auftreten und der Tatsache, daß die Mikrophotometerkurven ein genaues objektives Maß ihrer Lage und Größe geben.

Wir geben noch die Resultate zweier neuerer Arbeiten, die mit Elektronenstrahlen an $SiHCl_3$

1) Das 1. Maximum und Minimum lag außerhalb des Meßbereichs.

ausgeführt wurden, an; de Hemptinne und Wouters (36, 37) haben gefunden:

$$Cl{-}Cl = 3{,}39\ \text{Å};\quad Si{-}Cl = 2{,}05\ \text{Å};$$
$$\text{Winkel } Cl{-}Si{-}Cl = 111° \pm 4°$$

und Brockway und Beach (40):

$$Cl{-}Cl = 3{,}29 \pm 0{,}03\ \text{Å};\quad Si{-}Cl = 2{,}01 \pm 0{,}03\ \text{Å};$$
$$\text{Winkel } Cl{-}Si{-}Cl = 110° \pm 1°.$$

Unsere Werte für die Abstände liegen unter denen der ersten Autoren, für den Winkel besteht Übereinstimmung. Mit den Messungen von Brockway und Beach sind sie hingegen in Übereinstimmung. Diese Übereinstimmung könnte dazu führen, zu glauben, daß bei der Messung von James[1]) an $SiCl_4$ mit Röntgenstrahlen derselbe systematische Fehler vorliegt wie in den ersten Messungen an CCl_4 (13)[2]), und daß man deshalb den mit Kathodenstrahlen gewonnenen Wert $Cl{-}Cl = 3{,}29 \pm 0{,}03$ Å vorziehen sollte. Aber man sollte dabei sehr vorsichtig sein und eine neue Messung an $SiCl_4$ abwarten. Wir bemerken, daß ganz entsprechend wie bei CCl_4 in den Berechnungen für $SiCl_4$ die Annahme gemacht ist, daß der Valenzwinkel 109,5° beträgt. Man darf also diesen Wert des Winkels und den entsprechenden Abstand $SiCl = 2{,}02 \pm 0{,}02$ Å als mit den Experimenten verträglich ansehen, ohne daß diese Werte in Strenge nachgewiesen wären.

Wir wollen unsere Resultate an $SiHCl_3$ mit den eben erwähnten Ergebnissen an $SiCl_4$, die wir als korrekt annehmen wollen, vergleichen. Unter diesen Umständen ist innerhalb der Fehlergrenzen die Annahme möglich, daß der Abstand $Si{-}Cl$ in beiden Verbindungen derselbe ist und daß der Abstand $Cl{-}Cl$ im $SiHCl_3$ dem entsprechenden Abstand in $SiCl_4$ gleich ist, wenn man ihn noch mit einem „Vergrößerungsfaktor"

$$\left(= \sin\frac{111{,}5°}{5} \Big/ \sin\frac{109{,}5°}{2} = 1{,}01\right)$$

multipliziert. Das ist plausibel, denn eine Vergrößerung der Atomabstände in Richtung der chemischen Bindung braucht viel mehr Energie als eine entsprechende Änderung des Valenzwinkels; die letzteren sind viel leichter durch innermolekulare Kräfte zu verändern[3]). Andererseits ist der Vergrößerungsfaktor des Abstandes $Cl{-}Cl$ bekannt, wenn man von CCl_4 zu $CHCl_3$ übergeht. Die Tabellen I und II zeigen, daß sein wahrscheinlichster Wert nach den neuesten Resultaten mit verschiedenen Methoden $1{,}03 \pm 0{,}01$ ist[1]). Wir haben einen Faktor 1,01 für $SiHCl_3$ und $SiCl_4$ angenommen, der Faktor könnte höchstens (für $Cl{-}Si{-}Cl = 112{,}5°$) den Wert 1,02 annehmen. Man sieht, daß die Vergrößerung des Abstandes $Cl{-}Cl$ wahrscheinlich in den Methanderivaten größer ist als in den Derivaten des Silans. Das könnte man verstehen, wenn man die Überlegungen von Stuart über die Valenzwinkel und die Wirkungsradien gebundener Atome zugrunde legt.

In der Tat ist der Abstand $Cl{-}Cl$ in $SiHCl_3$ größer als in $CHCl_3$, in beiden Fällen aber kleiner als 3,7 Å, d.h. als der Abstand, bei dem sich gerade die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der beiden Cl-Atome, die an andere Atome gebunden sind, kompensieren (3). Man sieht also, daß die Abstoßung, die in beiden Molekülen vorliegt, im $CHCl_3$ stärker sein muß, da dort die beiden Cl-Atome näher aneinander sind.

Diese Überlegung trägt indessen der Wirkung des H-Atoms keine Rechnung. Dieses kann die Cl-Atome abstoßen oder anziehen. Zieht es an, so wirkt es im selben Sinne wie die gegenseitige Abstoßung der Cl. Stößt es hingegen ab, so behindert es die Abstoßung der Cl untereinander. Da der Abstand $Cl{-}Cl$ beim Übergang von CCl_4 zu $CHCl_3$ größer wird und da der Winkel $Cl{-}Si{-}Cl$ sich beim Übergang von $SiCl_4$ zu $SiHCl_3$ vergrößert, ist die Abstoßung durch das H-Atom, wenn sie überhaupt vorhanden ist, jedenfalls nicht in der Lage, die Abstoßung der Cl untereinander zu kompensieren.

Würden Kräfte zwischen den Atomen Cl und H fehlen, so müßte man in den Verbindungen des Typs YH_2X_2 kleinere Abstände $X{-}X$ finden als in solchen vom Typ YHX_3, denn das dritte Atom X bringt neue Komponenten der Abstoßungskräfte herein. Wäre auch noch zwischen H und Cl eine Abstoßung vorhanden, so würde dieser Verkürzungseffekt noch vergrößert werden. Wäre hingegen Anziehung vorhanden, so würde der Abstand $X{-}X$ ganz von der Größe der vorhandenen Kräfte abhängen.

1) Siehe Fußnote 1 auf S. 149.

2) Die Messungen sind im gleichen Laboratorium mit ganz ähnlichen Apparaten ausgeführt worden.

3) Man kann natürlich bei $SiHCl_3$ auch annehmen, daß gleichzeitig eine Vergrößerung des Winkels $Cl{-}Si{-}Cl$ und eine Verkürzung des Abstandes $Si{-}Cl$ auftritt. Unsere Ergebnisse scheinen in diese Richtung zu weisen, aber die Genauigkeit ist noch zu gering, um dies etwa zu bestätigen.

1) Es ist interessant, festzustellen, daß Bewiloguas Ergebnisse zum Faktor 1,04 führen; man kann also annehmen, daß der systematische Fehler in den alten Messungen an den Chlormethanen für die verschiedenen Moleküle derselbe ist. Legen wir dieses zugrunde, dann können wir die Messungen an CH_2Cl_2 und CH_3Cl korrigieren; wir erhalten für das erste Molekül $ClCl = 3{,}09 \pm 0{,}1$ Å und für das zweite $CCl = 1{,}72 \pm 0{,}1$ Å. Der letzte Wert ist verträglich mit dem spektroskopisch gefundenen von $1{,}66 \pm 0{,}05$ Å (38).

Es scheint uns unnütz, die vorliegenden experimentellen Daten in dieser Richtung zu diskutieren. In der Tat sind die Differenzen, die man erwarten kann — und die man in gewissen Fällen auch beobachtet hat — von der Größenordnung 1 Proz. Nun liegen die Fehlergrenzen aber nicht wesentlich unter etwa 1 Proz.; die im Augenblick erreichte Genauigkeit ist also noch zu klein, um derartige Diskussionen zu ermöglichen.

Indessen ist die Annahme begründet, daß man in der Genauigkeit über das bisher Erreichte wird hinauskommen können. Wir haben schon zeigen können, daß die Untersuchung von Gasen unter Druck die gestreute Intensität zu erhöhen gestattet. Weiterhin werden Röntgenröhren mit rotierenden Antikathoden Primärintensitäten und damit auch gestreute Intensitäten zur Verfügung stellen, die viel größer sind als die bisherigen. Ein solcher Intensitätsgewinn wird uns z. B. bei Benutzung von Apparaten mit größeren Dimensionen in die Lage versetzen, die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, ohne daß die Belichtungszeiten übertrieben groß würden[1]).

Schließlich möchten wir noch bemerken, daß wir genaue und übereinstimmende Ergebnisse mit beiden Interferenzmethoden nur für die Moleküle CCl_4, $CHCl_3$ und $SiHCl_3$ besitzen; solche Daten müssen aber vorliegen, wenn man sie als Ausgangspunkt für genaue theoretische Berechnungen verwenden will. Die Untersuchung der Chlorsilane müßte noch durch Messungen an SiH_3Cl, SiH_2Cl_2 und eine erneute Untersuchung von $SiCl_4$ mit Röntgenstrahlen ergänzt werden. Die Struktur von SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 müßte zunächst mit Röntgenstrahlen bestimmt werden, da man dabei auf die Lage der *H*-Atome nicht Rücksicht zu nehmen braucht, was dabei eine wesentliche Vereinfachung ist. Bei der Streuung von Elektronenstrahlen an SiH_3Cl darf im Gegensatz dazu der Einfluß der drei Abstände *Si–H* und der drei Abstände *Cl–H* nicht vernachlässigt werden, er überschreitet sogar 50 Proz. des Einflusses der Glieder *SiCl*. Andererseits bietet diese Tatsache eine Möglichkeit, die Lage der *H*-Atome zu bestimmen.

Die Ansicht, daß die Bestimmung von Molekülstrukturen mit Röntgenstrahlinterferenzen weniger genau sei als mit Kathodenstrahlen, ist, so hoffen wir gezeigt zu haben, von Grund auf falsch. Ganz im Gegenteil ist die Röntgenmethode in der Lage, ohne besondere Schwierigkeiten experimenteller Art Resultate von hoher Genauigkeit zu liefern[1]).

1) Auf jeden Fall muß man beachten, daß eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit nicht an der Berücksichtigung der Wärmeschwingungen vorübergehen kann, die bei der bisherigen Genauigkeit in den ersten Maximis noch außer acht gelassen werden kann.

Anmerkung bei der Korrektur

P. P. Debye zeigt in einer vorläufigen Mitteilung[2]), daß man bei Kathodenstrahlbeugungsaufnahmen wirkliche Maxima und Minima in der Schwärzungskurve erhalten kann. Dies erreicht er dadurch, daß er vor der photographischen Platte einen rotierenden Sektor anbringt, der den Einfluß des Faktors $\frac{1}{s^4}$ in Gleichung (II) kompensiert.

Damit ist der prinzipielle Nachteil der Kathodenstrahlmethode beseitigt. Einige Betrachtungen, die im vorangehenden angestellt wurden, müssen im Hinblick auf diese neue Methode revidiert werden, sie bleiben aber voll in Geltung für alle bisher ausgeführten Messungen.

In gewissen Fällen wird es aber doch noch vorteilhaft sein, mit Röntgenstrahlen zu arbeiten. Z. B. kann man mit der Röntgenmethode die Lage der *H*-Atome nicht bestimmen; so kann das Molekül CH_2Cl_2 vom Standpunkt der Röntgenstreuung aus einfach als „CCl_2" angesehen werden. Damit hat man die Möglichkeit, die Abstände *C–Cl* und *Cl–Cl* zu bestimmen, ohne über die Lage der *H*-Atome etwas wissen zu müssen. Mit Kathodenstrahlen aber kann man, jedenfalls mit der neuen Technik, ihre Lage festlegen um so leichter, wenn man die Struktur von CCl_2 schon kennt. Mißt man mit Röntgen- und anschließend mit Kathodenstrahlen, so wird man rein experimentell die Bestimmung der Lage aller Atome in Molekülen wie CH_2Cl_2 durchführen können.

Zusammenfassung

Einleitend wird gezeigt, daß eine direkte und genaue Messung des Valenzwinkels *Cl–Si–Cl* im Molekül $SiHCl_3$ mit Hilfe der Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen möglich ist. Eine vergleichende Betrachtung der Streuung von Kathodenstrahlen ergibt gewisse wesentliche Vorteile der Röntgenmethode.

Es wurde sehr reines $SiHCl_3$ dargestellt und sein Dampfdruck bis zu 5 at gemessen.

1) Der Verfasser ist mit der Vorbereitung einer Monographie über die Röntgenstreuung an Gasen beschäftigt, die in den „Actualités Scientifiques et Industrielles", Hermann éd., Paris, erscheinen soll. Dort wird eine ins einzelne gehende Diskussion der beiden Methoden und ihrer jeweiligen Vorteile gegeben werden.

2) Physik. Ztschr. **40**, 66, 1939.

Die für photographische Registrierung eingerichtete Streuapparatur besteht im wesentlichen aus einer Streukammer aus nichtrostendem Stahl mit Glimmerfenstern von 50 μ Dicke, in der das $SiHCl_3$ unter 4,5 at bei 100° gehalten wird. Diese Anordnung ergibt eine dreimal stärkere Streuintensität als beim Arbeiten unter Atmosphärendruck. Mit monochromatischer (Reflexion an Steinsalz) *Mo*-$K\alpha$-Strahlung wurden in 35 Stunden normale Aufnahmen erzielt (schwächere sogar schon in 8 Stunden), während bei der üblichen Anordnung 100 und mehr Stunden erforderlich sind.

Auf Grund der experimentell gewonnenen Intensitätskurve wurden die Dimensionen des Moleküls ermittelt, insbesondere der Valenzwinkel (111,5° $\pm$ 1°). Die Ergebnisse zeigen, daß der Abstand *Cl–Cl* eine verhältnismäßig stärkere Vergrößerung erfährt, wenn man von CCl_4 zu $CHCl_3$ übergeht (wo der Valenzwinkel *Cl–C–Cl* schwierig zu messen und nur schlecht bekannt ist), als wenn man von $SiCl_4$ zu $SiHCl_3$ übergeht. Das kann man dadurch erklären, daß im $SiHCl_3$ die *Cl*-Atome weiter auseinanderliegen und deshalb ihre gegenseitige Abstoßung schwächer ist.

Den Herren Prof. P. Debye und Prof. L. D'Or danke ich bestens für die Anregung dieser Arbeit, ebenso Herrn Prof. V. Henri dafür, daß er sich der Arbeit angenommen und sie durch Bereitstellung von Mitteln gefördert hat. Die Untersuchung wurde 1935 begonnen, als Herr Prof. P. Debye Franqui-Professor an der Universität Lüttich war. Sie wurde im Chemischen Laboratorium von Herrn Prof. D'Or experimentell durchgeführt. Den Herren Dr. W. van der Grinten, Dr. H. Brasseur und Dr. J. Piérard möchte ich ebenfalls für ihre Ratschläge danken.

Literaturverzeichnis

1. P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
2. H. Mark und R. Wierl, Naturw. **18**, 205, 1930.
3. H. A. Stuart, Zeitschr. f. phys. Chem. B **36**, 155, 1937.
4. L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **33**, 688, 1932.
5. P. M. Morse, Physik. Zeitschr. **33**, 443, 1932.
6. L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
7. L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 114, 265, 1931.
8. P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
9. C. Degard, J. Piérard und W. van der Grinten, Nature **136**, 142, 1935.
10. L. O. Brockway und F. T. Wall, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 2373, 1934.
11. R. W. James, Physik. Zeitschr. **33**, 737, 1932.
12. W. van der Grinten, Physik. Zeitschr. **34**, 609, 1933.
13. L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
14. C. Degard, Comptes Rendus **201**, 951, 1935.
15. L. E. Sutton und L. O. Brockway, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 473, 1935.
16. J. Piérard, Bull. Soc. Roy. Sc. Liège Nr. 8–10 205, 1936.
17. H. A. Levy und L. O. Brockway, Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 1665, 1937.
18. L. O. Brockway, Rev. Mod. Phys. **8**, 231, 1936.
19. R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.
20. G. Thomer, Physik. Zeitschr. **38**, 48, 1937.
21. R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931.
22. H. Braune und S. Knoke, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **21**, 297, 1933.
23. Combes, Comptes Rendus **122**, 531, 1896.
24. A. Stock und Zeidler, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 986.
25. J. Piérard und W. van der Grinten, 2e Congrès national des Sciences Bruxelles 1935, 347.
27. M. H. Pirenne, Bull. Soc. Roy. Sc. Liège Nr. 8–10, 206, 1936.
28. E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
29. P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
30. G. Herzog, Helv. Phys. Acta **2**, 169, 1929.
31. H. Ott, Physik. Zeitschr. **27**, 598, 1926.
32. N. H. Kolkmeijer, C. J. Kron und H. Kunst, Nature **140**, 67, 1937.
33. H. Berger, Physik. Zeitschr. **38**, 370, 1937.
34. J. Piérard, Mém. Soc. Roy. sciences Liège (4) **1**, Nr. 4, 1936.
35. R. Kaiser, Physik. Zeitschr. **36**, 92, 1935.
36. M. de Hemptinne und J. Wouters, Nature **138**, 884, 1936.
37. M. de Hemptinne und J. Wouters, Nature **139**, 928, 1937.
38. G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. (2) **34**, 325, 1938.
39. C. Degard und W. van der Grinten, Bull. Soc. Roy. Sc. Liège Nr. 4–5, 1935.
40. L. O. Brockway und J. Y. Beach, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836, 1938.
41. C. Degard und W. van der Grinten, Congrès national des Sciences, Bruxelles, 1935, 653.

Lüttich, Institut Walthère-Spring, Universität, zur Zeit Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem.

(Eingegangen 9. August 1938.)

Über die Absorption des Ultraschalls im menschlichen Gewebe und ihre Abhängigkeit von der Frequenz

Von R. Pohlman

Die biologischen Wirkungen des Ultraschalls sind in einer Anzahl von Arbeiten weitgehend untersucht worden[1]). Hierbei hatten sich fast ausschließlich zerstörende Wirkungen gezeigt, und andere Ergebnisse konnten unter den gestellten Bedingungen auch kaum aufgefunden werden.

Trotz dieser destruktiven Wirkungen an lebenden Organismen schienen dem Verfasser Gesichtspunkte zu existieren, die bei richtiger Dosierung therapeutische Wirkungen an Nerven, Gewebepartien usw. erwarten ließen. Über die Gedankengänge, die sich in dieser Richtung bewegen, desgleichen über die erfreulichen Ergebnisse, die von diesen Gesichtspunkten aus bei der Behandlung von Patienten erzielt wurden, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet[2]).

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen war die Frage der Absorption des Ultraschalls (US.) im menschlichen Gewebe, ihre Frequenzabhängigkeit und die Eindringtiefe der Strahlung von wesentlicher Bedeutung. Auch von einem anderen Gesichtspunkt aus war die Messung des Absorptionskoeffizienten und seiner Frequenzabhängigkeit von Interesse, da es sich hier um die Ausbreitung und Absorption von US. in einem inhomogenen Medium handelt, auf das die klassische Absorptionsformel für ein homogenes Medium nicht mehr anwendbar ist. Es bestand somit die Möglichkeit, daß beträchtliche Abweichungen von den klassischen Verhältnissen auftreten könnten.

Die Messung des Absorptionskoeffizienten wurde in der Weise vorgenommen, daß ein Gewebestück (Glutäalmuskulatur) in möglichst frischem Zustand in physiologischer Kochsalzlösung in die Absorptionsapparatur eingebracht wurde (Fig. 1). In der schematischen Zeichnung bedeutet *1* den Piezoquarz zur Ultraschallerzeugung, der unter die dünne Metallfolie *2* geklebt war. *3* ist ein sehr dünner Papierschirm, auf dem das Gewebe *4* aufliegt. Über dem Gewebe befindet sich der diffus reflektierende Schallreflektor 5[3]), der an einer sehr empfindlichen Schallwaage (*6*) angebracht ist. Reflektor und Gewebe sind von einer physiologischen Kochsalzlösung (*7*) umgeben. Erregt man den Piezoquarz, so durchdringt die US.-Strahlung das Gewebe *4* und übt auf den Reflektor einen Schalldruck aus, der der Intensität proportional ist. Mißt man bei konstanter Abstrahlung den Schalldruck einmal ohne Gewebe, ein zweites

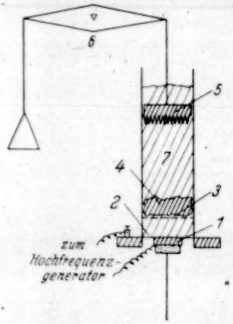

Fig. 1.

Mal mit Gewebe, so kann man daraus die im Gewebe absorbierte Energie berechnen. Hält man die durchstrahlte Schicht der Kochsalzlösung bei beiden Vergleichsversuchen konstant, was durch Heben und Senken der Waage *6* an einer vertikalen Gleitvorrichtung bewirkt werden konnte, so gilt die einfache Beziehung

$$I_2 = I_1 e^{-\alpha(x_2 - x_1)}, \qquad (1)$$

wobei $(x_2 - x_1)$ die Dicke der Gewebeschicht, α den Absorptionskoeffizienten, I_1 die eintretende, I_2 die austretende Strahlungsintensität bedeutet. Hierbei ist die Reflexion an den Gewebegrenzen noch nicht berücksichtigt. Sie läßt sich eliminieren, indem man die Versuche an Gewebeschichten verschiedener Dicke durchführt. Es ergab sich, daß sie außerordentlich klein ist und im allgemeinen vernachlässigt werden kann. Diese Vernachlässigung spielt keine Rolle, da die Unsicherheit der Messung, die auf der Undefiniertheit der Gewebeschichtdicken beruht, eine viel größere ist (etwa 10 Proz.).

Bei einer Reihe von Arbeiten wurde der Absorptionskoeffizient in der Weise ermittelt, daß bei konstanter Spannung am Piezoquarz der Schalldruck in verschiedenen Abständen vom Quarz gemessen wurde.

Hierbei können verschiedene Nebenerscheinungen (Strömungserscheinungen, Kavitation usw.) eine Absorption vortäuschen. Zur Vermeidung dieser Fehler wurde folgendermaßen

1) A. Dognon und E. H. Biancani, Ultrasons et Biologie. Gauthier Villars, Paris 1937.

2) R. Pohlman, R. Richter und E. Parow, Dtsch. med. Wschr. Heft 7, 1939.

3) Über den Einfluß der Gefäßwandungen und Reflektoren bei Schallabsorptionsmessungen erscheint ein ausführlicher Bericht an anderem Ort.

vorgegangen: Der Piezoquarz wurde mit verschiedenen Spannungen erregt und der zu der betreffenden Spannung gehörige Schalldruck in einem bestimmten Abstand vom Quarz ermittelt. Es muß dann die Intensität (Schalldruck) dem Quadrat der Spannung proportional sein, also

$$I = \text{Const}\, V^2 \qquad (2)$$

(V = Spannung). Trägt man somit als Abszisse das Quadrat der angelegten Spannung, als Ordinate den Schalldruck auf, so müssen bei einem sauberen Verlauf der Messungen für verschiedene Abstände vom Quarz gerade Linien entstehen. Jegliche Störungen, welcherart sie auch seien, müssen sich durch eine Abweichung von der Geraden bemerkbar machen. Aus der verschiedenen Neigung je zweier Geraden, die unter den früher erwähnten Bedingungen mit und ohne Gewebe gemessen wurden, kann man nach Gleichung (1) und (2) den Absorptionskoeffizienten α recht genau ermitteln. Fig. 2 stellt ein Beispiel

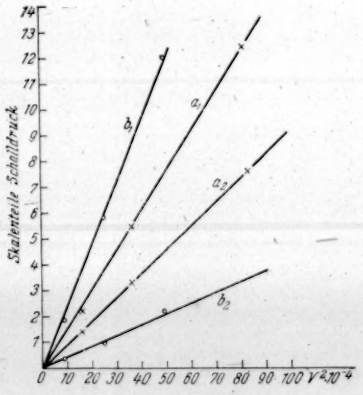

Fig. 2.
a_1 = 800 kHz ohne Gewebe, b_1 = 2400 kHz ohne Gewebe; a_2 = 800 kHz mit Gewebe, b_2 = 2400 kHz mit Gewebe.

derartiger Kurven dar. a_1 und a_2 ist das zusammengehörige Kurvenpaar bei der Frequenz (ν) 800 kHz. Dem Neigungsunterschied entspricht die Absorption eines etwa 3,5 cm dicken Gewebestückes (Glutäalgegend, enthaltend Haut, Unterhautzellgewebe etwa 2 cm, Muskulatur etwa 1,5 cm).

Um die Absorptionskoeffizienten möglichst exakt zu ermitteln, wurden verschiedene Meßreihen durchgeführt. Es wurden Messungen am Gewebe eines Kindes und von Erwachsenen vorgenommen[1]).

Es ergab sich in der Absorption innerhalb der Fehlergrenze kein nennenswerter Unterschied. Jedoch unterschied sich die Absorption von Fettgewebe und Muskelgewebe, und zwar absorbierte eine gleich dicke Fettschicht weniger als eine entsprechende Muskelschicht. Der Versuch wurde in der Weise unternommen, daß zunächst die Absorption des Gesamtgewebes, dann die beiden Schichten getrennt gemessen wurden. Die Absorptionskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die dort aufgeführten Werte sind bereits Mittelwerte aus verschiedenen Meßreihen.

	Frequenz in kHz	Art	α/ν^2	α	Halbwertsdicke in cm
1.	800	Fett-Muskulatur	22000	0,141	4,9
2.	800	Fettschicht	16000	0,102	6,8
3.	800	Muskelschicht	30000	1,192	3,6
4.	2400	Fett-Muskulatur	8200	0,472	1,5
5.	287	CS_2	19200	0,016	—
6.	870	CS_2	22000	0,167	—

In Reihe 1 sind die Angaben eingetragen, die den wirklichen Verhältnissen im menschlichen Körper entsprechen. Der Absorptionswert α ist erstaunlich gering und entspricht ungefähr demjenigen einer stark absorbierenden homogenen Flüssigkeit (CS_2 = 0,14 für ν = 800 kHz). Die letzte Kolonne gibt die Schichtdicke an, in der die Strahlung auf die Hälfte abgesunken ist. Dieses ist für eine Frequenz von 800 kHz, also bei einer Eindringtiefe von 4,9 cm, der Fall. Reihe 2 und 3 zeigen für dieselbe Frequenz die Absorptionswerte getrennt. Die verhältnismäßig inhomogene Muskelschicht weist angenähert die doppelte Absorption auf wie die Fettschicht. Dem entsprechen die Halbwertschichten in der letzten Kolonne.

Reihe 4 endlich zeigt die Abhängigkeit der Absorption und Eindringtiefe von der Frequenz. Die Absorption α wurde aus den Kurven b_1 und b_2 (Fig. 2) berechnet. Es zeigt sich, wie zu vermuten war, daß sie für 2400 kHz wesentlich größer ist als für 800 kHz. Der Strahlungsabfall erfolgt also bereits in einer wesentlich kleineren Schichtdicke, wie die letzte Kolonne zeigt. Hieraus folgt, daß man zur Behandlung von Hautkrankheiten usw. eine höhere Frequenz wählen muß als bei Behandlung von tiefliegenden Organen.

1) Für die freundliche Bereitstellung sei an dieser Stelle der Kinderklinik des Kaiserin-Auguste-Viktoria-Hauses und dem Martin-Luther-Krankenhaus, Berlin unser Dank ausgesprochen.

Ein interessanter Umstand jedoch verdient hervorgehoben zu werden. In Kolonne 4 sind die Werte $\frac{\alpha}{\nu^2}$ eingetragen. Der Wert $\frac{\alpha}{\nu^2}$ soll nach der klassischen Theorie von der Frequenz unabhängig sein und ist dies bei homogenen Flüssigkeiten innerhalb der Fehlergrenze im allgemeinen tatsächlich. Als Beispiel sind in Reihe 5 und 6 die Werte für Schwefelkohlenstoff eingetragen aus Messungen von Claeys, Errera und Sack[1]). In unserem Falle müßte also der $\frac{\alpha}{\nu^2}$-Wert in Reihe 4 demjenigen in Reihe 1 gleich sein, da es sich um das gleiche Gewebe handelt. Dies ist, wie man sieht, durchaus nicht der Fall! Wäre der Wert, der der Frequenz 2400 kHz entspricht, größer als derjenige der Frequenz 800 kHz, so ließe sich dies leicht durch eine zusätzliche Streuung im menschlichen Gewebe erklären. Da er jedoch kleiner ist, stößt die Deutung auf erhebliche Schwierigkeiten. Sie kann eventuell gesucht werden auf Grund einer interzellulären Kavitation. Bei Untersuchung der Kavitationserscheinungen in homogenen Flüssigkeiten hat sich nämlich gezeigt[2]), daß bei hohen Frequenzen die Kavitation mit wachsender Frequenz merklich abnimmt. Da Kavitation aber stets eine Absorption vortäuscht, so würde in der Tat mit wachsender Frequenz eine zu geringe Absorption resultieren und der Wert $\frac{\alpha}{\nu^2}$ zu klein ausfallen. Sicher ist jedoch, daß es sich nicht um die übliche, in homogenen Flüssigkeiten bekannte Kavitation handeln kann, denn diese setzt sprungartig bei hohen Intensitäten ein, während es sich hier um einen stetigen Vorgang handeln muß, da anderenfalls die Kurven der Fig. 2 Abweichungen von der Geraden aufweisen müßten. Eine endgültige Klärung dieser Erscheinung kann sich nur aus weiteren Versuchen ergeben.

1) Transact. Farad. Soc. **33**, 436, 1937.
2) Hierüber soll an anderem Ort demnächst ausführlich berichtet werden.

Zusammenfassung

Die Ultraschallabsorption im menschlichen Gewebe wird gemessen und ihre Abhängigkeit von der Frequenz gezeigt, die nicht dem $\frac{\alpha}{\nu^2}$-Gesetz folgt. Es ergeben sich Absorptionswerte, die ungefähr denjenigen stark absorbierender homogener Flüssigkeiten entsprechen. Muskelschichten weisen angenähert die doppelte Absorption wie Fettschichten auf.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, im Dezember 1938.

(Eingegangen 28. Januar 1939)

BERICHTE

Lichtanregung durch Ionen- und Atomstoß.

Von W. Maurer

I. Einleitung. Definitionen.
II. Methodisches. Ionenquellen.
III. Theoretisches.
IV. Form der Anregungsfunktion beim Ionen- und Atomstoß.
V. Gegenseitige Anregung der Stoßpartner bei kleinen Energien.
VI. Anregung durch Protonen.
VII. Anregungsversuche mit den Isotopen *H* und *D*.
  1. Anregung von *He* und *Ar* durch *H*- und *D*-Atome.
  2. Bedeutung von Energie und Geschwindigkeit beim Stoß.
VIII. Anregung durch Alkaliionen.
  1. „Praktische Einsatzpotentiale" beim Alkaliionenstoß.
  2. Vergleich der Lichtanregung und der Ionisation durch Alkaliionen.
  3. Auftreten von Alkalibogenlinien beim Alkaliionenstoß gegen *He*, *Hg* und H_2.
IX. Anregungsfunktionen von Linien gleicher Serienzugehörigkeit und mit gleichem Ausgangsterm.
X. Impulsübertragung bei anregenden Stößen.
XI. Absolute Ausbeute beim Ionen- und Atomstoß.
XII. Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes bei Stößen.
  1. Wesen des Spinerhaltungssatzes.
  2. Stoß von Kanalstrahlteilchen.
  3. Stöße zweiter Art.
XIII. Literaturverzeichnis,
  1. zeitlich und
  2. nach Stoßprozessen geordnet.

I. Einleitung. Definitionen

Die bisher erschienenen Berichte über Stoßvorgänge behandeln hauptsächlich den Elektronenstoß und gehen auf den Ionen- und Atomstoß nur sehr kurz ein. Die Zahl der Arbeiten über Ionen- und Atomstoß ist aber in den letzten Jahren derart angewachsen, daß es nützlich sein wird, über die vielen in der Literatur

verstreuten Arbeiten einen Bericht zu geben. Das heute erreichte Verständnis des Ionen- und Atomstoßes steckt noch durchaus in den Anfängen. Eine einigermaßen einheitliche Darstellung des Versuchsmaterials ist deshalb nicht möglich. Dieser Bericht ist darauf angewiesen, das zusammenzufassen, was an zum Teil rein empirischen Gesichtspunkten bisher gewonnen wurde. Am Schluß des Berichts befindet sich ein sowohl zeitlich wie auch nach Stoßprozessen geordnetes, möglichst vollständiges Literaturverzeichnis.

Genau wie beim Elektronenstoß hängt auch beim Ionen- und Atomstoß die Lichtanregung sehr stark von der Energie des stoßenden Teilchens und außerdem von der Dichte der beiden Stoßpartner ab. Bei großen Dichten, d. h. bei großen Gasdrucken und großen Teilchenströmen überlagern sich dem eigentlichen Stoßleuchten sog. Strom- und Druckeffekte: z. B. Beeinflussung der Anregung durch benachbarte Atome, Stöße zweiter Art, Doppelstöße auf dasselbe Atom, Umladung usw. Man überlegt sich leicht, daß der relative Beitrag dieser Strom- und Druckeffekte zum gesamten Stoßleuchten mit abnehmendem Strom und Druck immer geringer wird. Bei genügend kleinem Strom und Druck hängt das Anregungsleuchten praktisch nur noch von der Energie beim Stoß ab. Die Anregung sollte sich dann linear mit dem Strom und Druck ändern. Man kann also die reine Energieabhängigkeit des Stoßleuchtens ungestört von Sekundäreffekten untersuchen, wenn man Strom und Druck so klein wählt, daß die Anregung beiden proportional ist. In den meisten Arbeiten wurde die Abhängigkeit der Lichtanregung allein von der Energie untersucht. Diese Arbeiten bilden den Gegenstand des Berichtes.

Im folgenden soll kurz auf die Definition der elektrischen und optischen Anregungsfunktion eingegangen werden: Wenn ein Ionen- und Atomstrahl durch ein Gas von gegebenem Druck läuft, so wird die Zahl der auf einer konstanten Wegstrecke erfolgenden Anregungen eines bestimmten Terms, z. B. des gestoßenen Teilchens, von der Energie beim Stoß abhängen. Die Funktion, welche diese Abhängigkeit angibt, nennt man die elektrische Anregungsfunktion. Sie bezieht sich also auf die Anregung eines bestimmten Terms auf einer konstanten Wegstrecke. Prinzipiell kann man eine elektrische Anregungsfunktion messen, indem man einen ursprünglich geschwindigkeitshomogenen Teilchenstrahl nach seinem Durchgang durch Materie auf quantenhafte Energieverluste hin analysiert. Unter der optischen Anregungsfunktion versteht man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf einer konstanten Wegstrecke und bei gegebenem Gasdruck eine bestimmte Spektrallinie angeregt wird. Die Intensität einer Spektrallinie hängt ab von der Zahl ihrer pro Zeiteinheit gebildeten Ausgangsterme. Diese Ausgangsterme kommen in der Hauptsache durch direkten Anregungsstoß und zu einem kleinen Teil durch Kaskadensprünge von energetisch höher gelegenen Termen her zustande. Die elektrische Anregungsfunktion eines Terms und die optische Anregungsfunktion der von diesem Term ausgehenden Spektrallinien können wegen dieser Kaskadensprünge etwas verschieden sein. Die Unterschiede liegen im allgemeinen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. In erster Linie ist die elektrische Anregungsfunktion von Bedeutung für das Verständnis des Ionen- und Atomstoßes. Es sind aber bisher nur optische Anregungsfunktionen gemessen worden, weil die dabei zu überwindenden experimentellen Schwierigkeiten viel kleiner sind. Die den Theoretiker interessierende Anregungswahrscheinlichkeit für einen einzelnen Stoß erhält man aus der elektrischen Anregungsfunktion durch Division mit dem Wirkungsquerschnitt.

II. Methodisches. Ionenquellen

Das Licht, welches beim Teilchenstoß emittiert wird, enthält im allgemeinen viele Spektrallinien. Die meistens notwendige Trennung der einzelnen Linien mit einem Spektralapparat ist mit einem beträchtlichen Verlust an Lichtintensität verbunden. Die Lichtstärke einer Spektrallinie kann auf verschiedene Weise gemessen werden (6). Bisher ist immer das photographische Verfahren in Verbindung mit einem Photometer angewandt worden. Bei 3maliger Anwendung dieses Verfahrens erreicht man eine Genauigkeit von rund 5 Proz. Photozellen und Thermoelemente kommen im allgemeinen wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit nicht in Betracht. Lichtzähler versprechen im Ultravioletten Vorteile gegenüber dem photographisch-photometrischen Verfahren, sind aber in diesem Arbeitsgebiet noch nicht verwandt worden. Alle diese Lichtmeßverfahren sind leider recht unempfindlich. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß die Lichtausbeute beim Ionen- und Atomstoß, vor allem bei kleinen Spannungen, sehr gering ist. Um genügend große Effekte zu erhalten, muß man daher die Ionenströme zu steigern versuchen. In der Entwicklung intensiver und geschwindigkeitshomogener Ionenquellen liegt die für die hier zu besprechenden Arbeiten typische Schwierigkeit.

Es sollen nun kurz einige Ionenquellen beschrieben werden. Zuvor sei bemerkt, daß Atomstrahlen durch Umladung von Ionenstrahlen gewonnen werden können. Da sich bei der Umladung die Energie und Flugrichtung nur unwesentlich ändern, liefern homogene Ionenstrahlen auch homogene Atomstrahlen. Fig. 1

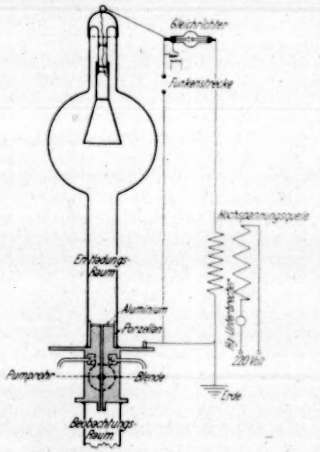

Fig. 1. Kanalstrahlrohr zur Beobachtung von Anregung in Gasen mit H- und He-Atomen [Döpel (32)].

zeigt eine Kanalstrahlapparatur nach Döpel (32) für H- und He-Atomstrahlen. In der Kugel befindet sich die Anode, der durchbohrte, schräg schraffierte Metallkörper ist die Kathode. Der Kanalstrahl, der den Kanal nach unten verläßt, enthält Ionen und durch Umladung entstandene Atome. Durch elektrische Felder quer zum Strahl können die Ionen von den Atomen getrennt werden. Unter 1000 eV nimmt

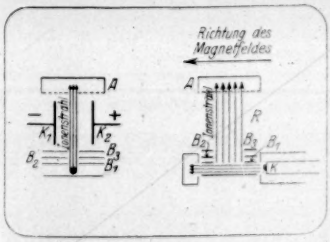

Fig. 2. Anordnung zur Erzeugung von sehr langsamen Ionen- und Atomstrahlen (schematisch) [Hanle, Larché (23)].

die Kanalstrahlintensität stark ab. Ein großer Nachteil der Kanalstrahlmethode besteht darin, daß der Kanalstrahl nicht nur Ionen enthält, welche die ganze Spannung am Rohr durchfallen haben. Durch diese unvermeidliche, starke Energiestreuung werden schroffe Knicke in den Anregungsfunktionen bei der Messung ver-

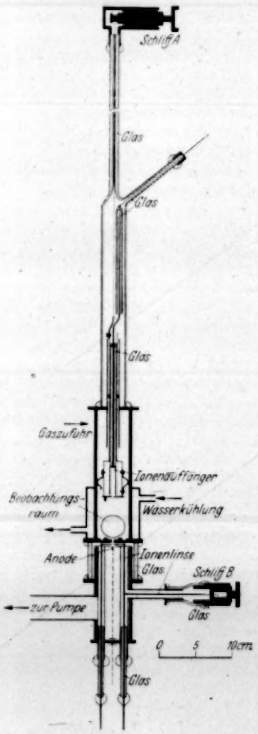

Fig. 3. Versuchsanordnung zur Beobachtung von Lichtanregung in Gasen mit Alkaliionen aus Salzschmelzen [Maurer (55)].

waschen. Eine magnetische Zerlegung des Kanalstrahls würde mit zu großen Intensitätsverlusten verbunden sein. Zur Erzeugung langsamer, sowie gut homogener Ionenstrahlen sind verschiedene Wege gegangen worden. So erzeugen Hanle (23), Maurer (46) und Moser (63) Ionen- und Atomstrahlen mit Anordnungen, deren Prinzip Fig. 2 wiedergibt. Ein Elektronenstrahl von etwa 1 Amp. läuft von der Kathode K nach links,

wie die waagrechten Pfeile in Fig. 2 angeben. Er bildet unterhalb der Blende B_1 durch Stoßionisation Ionen. Diese werden durch kleine elektrische Felder quer zum Elektronenstrahl herausgezogen und in weiteren Stufen B_1–B_2–B_3 auf den endgültigen Spannungswert beschleunigt. Ionen und Atome werden wie oben durch elektrische Felder K_1–K_2 getrennt. Diese Anordnung ist für alle einatomigen Gase brauchbar und liefert bis 50 eV herab noch genügend Intensität. Die Energiestreuung hängt von der Spannung ab, mit der die Ionen aus dem Elektronenstrahl gezogen werden. Sie kann auf Kosten der Intensität sehr klein — gleich wenige eV — gemacht werden. Ähnlich wie diese Ionenquellen arbeiten die sog. Kapillarbögen (45, 47, 67). Die eigentliche Ionenquelle ist eine unselbständige Entladung. Die aus ihr heraus diffundierenden Ionen werden nachbeschleunigt. Eine Reihe von Autoren haben Alkaliionenquellen angegeben (27, 29, 34, 35, 48, 55, 56). Maurer (55) erreichte mit der Anordnung in Fig. 3 völlig konstante Alkaliionenströme von einigen 10^{-4} Amp. über 50 Stunden. Die Anode enthält ein Gemisch von Alkalikarbonat + Al_2O_3 + SiO_2, welches bei Rotglut Ionen abgibt. Die Beschleunigung erfolgt zwischen der Anode und dem unteren Boden des Beobachtungsraumes. Mit der in Fig. 3 eingezeichneten Ionenlinse ließ sich der Ionenstrom im Beobachtungsraum beträchtlich steigern. Die Energiestreuung dieser Alkaliionenstrahlen ist vernachlässigbar klein.

III. Theoretisches

Dieser Abschnitt wurde der Beschreibung des Versuchsmaterials vorangestellt, um die späteren Diskussionen von längeren Erörterungen zu entlasten.

Im Vergleich zum Elektronenstoß ist die Theorie des Ionen- und Atomstoßes noch sehr wenig entwickelt. Weil beim Ionen- und Atomstoß beide Stoßpartner zusammengesetzter Natur sind, werden die Überlegungen wesentlich komplizierter als beim Elektronenstoß.

Die kleinstmöglichen Einsatzpotentiale erhält man aus dem Energie- und Impulssatz [Joos, Kulenkampff (13)]. Ein ruhendes Teilchen von der Masse M_2 habe ein Anregungsniveau der Energie W. Dieses Niveau kann nach dem Energie- und Impulssatz von einem Teilchen der Masse M_1 und der Relativgeschwindigkeit v nur dann angeregt werden, wenn

$$\tfrac{1}{2} M v^2 \geqq W \qquad \text{(I)}$$

ist. Dabei bedeutet M die resultierende Masse beider Stoßpartner $\left[= \dfrac{1}{\dfrac{1}{M_1} + \dfrac{1}{M_2}}\right]$. Für Elektronen ist M gleich der Elektronenmasse. Das Elektron kann also anregen, sobald seine kinetische Energie gleich der Anregungsenergie ist. Im Gegensatz zum Elektronenstoß kann beim Teilchenstoß nur der Bruchteil $\dfrac{M_2}{M_1 + M_2}$ der Bewegungsenergie in Anregungsenergie verwandelt werden. Beim Teilchenstoß sind diese „echten" Einsatzpotentiale, wie sie weiterhin genannt werden sollen, etwas größer als diejenigen für Elektronenstoß. Der Unterschied ist im allgemeinen nicht groß, bei Teilchen gleicher Masse liegen die echten Einsatzpotentiale beim zweifachen der Anregungsenergie. Über den Anregungsverlauf oberhalb dieser echten Einsatzpotentiale läßt sich nach Energie- und Impulssatz nichts aussagen.

Von Joos und Kulenkampff (13) und ausführlicher von Döpel (32) ist versucht worden, mit einem Stoßmodell weiterzukommen. Da die Döpelschen Gedankengänge oft zur Deutung der Experimente herangezogen worden sind, soll kurz auf sie eingegangen werden. Döpel nimmt an, daß die beiden Stoßpartner nicht mit ihren ganzen Massen aufeinanderstoßen, d. h. es soll nicht der durch Energie- und Impulssatz gegebene Bruchteil der Beschleunigungsenergie in Anregungsenergie verwandelt werden können, sondern außer der kinetischen Energie des als „frei" gedachten Valenzelektrons des stoßenden Teilchens nur ein Bruchteil der kinetischen Energie des Atomrumpfes. Die Größe dieses Teils soll von den beteiligten Massen und Anregungsenergien abhängen. Es bedeute:

m_e = Masse des Valenzelektrons des stoßenden Teilchens,
M_1 = Masse des stoßenden Teilchens,
M_2 = Masse des gestoßenen Teilchens,
v = Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner,
E_1 = Anregungsenergie des stoßenden Teilchens,
E_2 = Anregungsenergie des gestoßenen Teilchens.

Die insgesamt zur Anregung verfügbare „übertragbare Energie" W_{1-2} ist dann nach Döpel (32) gleich:

$$W_{1-2} = \frac{m_e v^2}{2} + K_{1-2}\,\frac{M_1 v^2}{2}, \qquad \text{(II)}$$

wobei $K_{1-2} = f(E_1, E_2, M_1, M_2)$ ist. Dabei sollen zwei Fälle unterschieden werden:

1. Fall:

$$K_{1-2} = 0 \quad \text{für} \quad E_1 \ll E_2, \qquad \text{(III)}$$

2. Fall:

$$K_{1-2} \leqq \frac{M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{für} \quad E_1 \geqq E_2. \qquad \text{(IV)}$$

Beim Stoß gleicher Teilchen aufeinander sowie für Protonen- und He^{++}-Stoß wird angenommen, daß K_{1-2} den größtmöglichen Wert $\frac{M_2}{M_1+M_2}$ annimmt bzw. ihm nahekommt. Den beiden Fällen 1 und 2 liegen folgende anschauliche Vorstellungen zugrunde: In Fall 1 erfolgt der Stoß nur durch das relativ lose gebundene Valenzelektron des stoßenden Teilchens. Außerdem kann wegen der Bindung des Valenzelektrons an den Atomrumpf ein geringer Bruchteil der kinetischen Energie des Atomrumpfes in Anregungsenergie verwandelt werden. In Fall 2 soll annähernd die ganze Atommasse am Stoß beteiligt sein. Im Grenzfall kann dann der Bruchteil $\frac{M_2}{M_1+M_2}$ in Anregungsenergie verwandelt werden. Da im Fall 1 im wesentlichen nur die Energie des Valenzelektrons zur Verfügung steht, sollten Ionen und Atome anregen wie Elektronen ungefähr der gleichen Geschwindigkeit. In Fall 2 sollten Ionen und Atome anregen wie Elektronen etwa gleicher Energie. Ein solcher Versuch, an Hand eines einfachen, anschaulichen Modells zu einer ersten Einordnung des Versuchsmaterials zu kommen, kann durchaus von Wert sein. Eine genauere Theorie wird natürlich auf der Wellenmechanik aufbauen. In den späteren Abschnitten wird sich zeigen, daß die Döpelsche Arbeitshypothese in vielen Fällen die Versuche richtig wiedergibt.

Mit Hilfe der Wellenmechanik sollte man die Stoßvorgänge prinzipiell exakt beschreiben können. Es sind aber bisher nur wenige Versuche in dieser Richtung unternommen worden. Die stoßenden Teilchen werden dabei für die Zeitdauer des Stoßes als ein „Quasimolekül" betrachtet und nach den Methoden der Molekültheorie behandelt. Ein wichtiges Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß nach London (26) und Massey-Smith (36) beim Ionen- und Atomstoß die Anregung so lange klein bleibt, bis die Energie des stoßenden Teilchens eine gewisse „Aktivierungsenergie" überschreitet (36). Diese Aktivierungsenergie soll nach Massey und Smith proportional sein dem Ausdruck

$$M \cdot (\Delta E)^2 \cdot R^2 \qquad (V)$$

(gemessen im Schwerpunktssystem). Dabei bedeutet:

M = Resultierende Masse der Stoßpartner.
ΔE = Anregungsenergie.
$R \sim$ Summe der gaskinetischen Radien beider Stoßpartner.

Diese Aktivierungsenergie kann erheblich größer sein als das echte Einsatzpotential nach Energie- und Impulssatz. Auf die Form der Anregungsfunktion beim Ionen- und Atomstoß ist sie von entscheidendem Einfluß. Sie bedingt den Unterschied gegenüber dem Elektronenstoß. Der theoretisch zu erwartende Anregungsverlauf sollte folgender sein: Die Lichtanregung setzt ein bei der nach Energie- und Impulssatz kleinstmöglichen Energie. Zunächst steigt sie dann sehr langsam an. Erst bei größeren Energien – bei obigen Aktivierungsenergien – liegt ein starker Intensitätsanstieg. Das Anregungsmaximum sollte bei viel größeren Energien liegen als beim Elektronenstoß. Der hier beschriebene Verlauf stimmt mit der Erfahrung überein (siehe Abschnitt IV). Nach Rechnungen von Massey und Smith (36) ist für Protonenstoß gegen He die Anregungswahrscheinlichkeit des $He\,2^1P$-Terms bei 1400 eV noch in langsamem Ansteigen begriffen.

IV. Form der Anregungsfunktion beim Ionen- und Atomstoß

Die Anregungsfunktionen für Ionen- und Atomstoß sind von denen für Elektronenstoß sehr verschieden. Bevor auf den Verlauf der Anregungsfunktionen beim Ionen- und Atomstoß näher eingegangen wird, sollen zwei Beispiele besprochen werden. Fig. 4a enthält zwei der von

Fig. 4a. Anregungsfunktionen der Singulettlinie $\lambda = 5016$ Å und der Triplettlinie $\lambda = 5876$ Å bei Anregung durch Elektronenstoß [Thieme (28)].

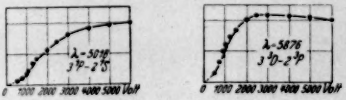

Fig. 4b. Anregungsfunktionen der Singulettlinie $\lambda = 5016$ Å und der Triplettlinie $\lambda = 5876$ Å bei Anregung durch He–He [Maurer (46)].

Thieme (28) gemessenen Anregungsfunktionen für Elektronenstoß in He. Die Lichtanregung setzt hinter dem „echten" Einsatzpotential (siehe Abschnitt III) sofort steil ein und erreicht bei rund 30 bzw. 100 eV ein Maximum. Ähnliche Anregungsfunktionen wurden in allen anderen Fällen von Elektronenstoß gemessen (1). Fig. 5 zeigt einige für Ionen- und Atomstoß charakteristische Anregungsfunktionen, und zwar

diejenigen der *Cs*-Funkenlinien bei Cs^+–*He*[1]) nach Maurer (55). Bis herauf zu etwa 7000 eV ist die Lichtanregung der Cäsiumfunkenlinien sehr schwach, steigt dann stark an und erreicht bei 13000–20000 eV ein Maximum. Weitere Angaben über Anregungsfunktionen findet man – nach Stoßprozessen geordnet – in dem Literaturverzeichnis 7b.

Alle bisher gemessenen Anregungsfunktionen für Ionen- und Atomstoß haben folgenden typischen Verlauf: Wenn man die Energie beim Stoß von Null anfangend langsam steigert, tritt

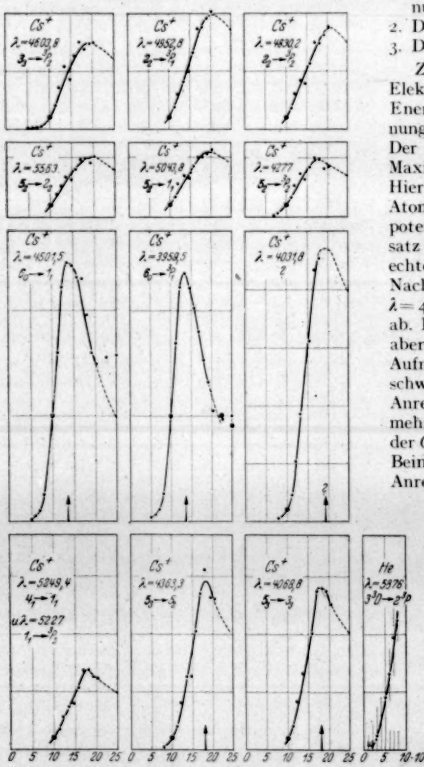

Fig. 5. Anregungsfunktionen für Lichtanregung durch Cs^+–*He* [Maurer (55)].

1) Anmerkung: Abkürzungen wie Cs^+–*He* sollen im folgenden immer angeben, daß es sich um den Stoß von Cäsiumionen auf *He*-Atome handelt. Wenn nichts anderes angegeben, ist die Lichtanregung des an zweiter Stelle stehenden Stoßpartners gemeint.

bei den echten durch Energie- und Impulssatz bestimmten Einsatzpotentialen zum erstenmal Lichtanregung auf. Sie ist bei kleinen Energien sehr schwach und wird oft erst bei 1000 eV und mehr ohne besondere Mühe meßbar. Nach einem in vielen Fällen sehr steilen Anstieg erreicht die Anregungsfunktion bei mehreren 1000 eV ein Maximum. Dieser Anregungsverlauf soll nun im einzelnen besprochen und mit dem Elektronenstoß verglichen werden. Dabei sind drei Punkte von Bedeutung:

1. Der Einsatz der Anregung bei kleinen Spannungen.
2. Die Art des Anstiegs vor dem Maximum, und
3. Die Lage der Maxima.

Zu 1. Der Einsatz der Anregung. Für Elektronenstoß setzt die Anregung bei dem nach Energie- und Impulssatz kleinstmöglichen Spannungswert – dem echten Einsatzpotential – ein. Der Anstieg der Anregung von Null bis zum Maximum erfolgt innerhalb von wenigen eV. Hier soll gezeigt werden, daß auch für Ionen- und Atomstoß der Einsatz mit den echten Einsatzpotentialen zusammenfällt, daß aber im Gegensatz zum Elektronenstoß der Anstieg hinter dem echten Einsatzpotential nur sehr langsam erfolgt. Nach Fig. 5 nimmt die Anregung der Cs^+-Linie $\lambda = 4603$ Å unterhalb 7000 eV langsam und stetig ab. Bei 5000 eV ist die Lichtausbeute sehr klein, aber noch nicht gleich Null. Auf lange belichteten Aufnahmen bei 2000 eV waren die Cs^+-Linien noch schwach vorhanden (55); zu einer Ausmessung der Anregungsfunktion reichte die Intensität nicht mehr aus. Das gerechnete, echte Einsatzpotential der Cs^+-Linien bei Cs^+–*He* liegt bei rund 700 eV. Beim 2–3fachen dieses Wertes ist also sicher noch Anregung vorhanden. Fig. 5 enthält auch die Anregungsfunktion einer *He*-Linie, und zwar der $\lambda = 5876$ Å. In diesem Fall liegt das echte Einsatzpotential bei rund 750 eV. Wie die gemessene Anregungsfunktion in Fig. 5 zeigt, ließ sich noch bei 1000 eV, also knapp hinter dem echten Einsatzpotential, Lichtanregung nachweisen. In anderen Fällen konnte unmittelbar oberhalb des echten Einsatzpotentials Lichtanregung beobachtet werden. So ist z. B. bei *He*–*He* [(46); siehe auch Fig. 4b] noch bei 60 eV Anregung vorhanden. Die echten Einsatzpotentiale liegen nur wenig tiefer, und zwar bei rund 50 eV. Aus diesen und anderen Beispielen (15, 19, 34), folgt mit ziemlicher Sicherheit, daß die Lichtanregung beim Ionen- und Atomstoß ganz allgemein bei den durch Energie- und Impulssatz bestimmten echten Einsatzpotentialen einsetzt. In vielen Fällen ist sie noch weit oberhalb

der echten Einsatzpotentiale sehr klein, hat sich aber in allen Fällen, in denen danach gesucht wurde, nachweisen lassen. Der Elektronenstoß und der Ionen- und Atomstoß verhalten sich also in bezug auf den Anregungseinsatz gleich. Während aber für Elektronenstoß die Lichtausbeute sofort sehr stark ansteigt, nimmt sie beim Ionen- und Atomstoß zuerst nur langsam zu. In vielen Fällen erreicht sie erst bei einem Vielfachen der Einsatzpotentiale meßbare Beträge.

Zu 2. „Praktische Einsatzpotentiale" beim Ionen- und Atomstoß. In Fig. 5 zeigen alle Cs^+-Linien bei rund 7000 eV eine starke Intensitätszunahme. Der Anstieg erfolgt mit etwa der 10. Potenz der Relativgeschwindigkeit. Dieser Spannungswert von 7000 eV ist für das Cäsiumion charakteristisch, weil dieser Wert für alle Cäsiumlinien gemeinsam ist. Die Maxima der einzelnen Cs^+-Linien liegen dabei an verschiedenen Stellen (Fig. 5). Die hier beschriebenen Verhältnisse findet man bei allen Alkaliionenstößen wieder, d. h. die Alkalifunkenlinien zeigen bei einem für den betreffenden Prozeß charakteristischen Spannungswert einen gemeinsamen, starken Anstieg wie in Fig. 5. Dieser Spannungswert ist für die einzelnen Alkaliionen verschieden; desgleichen ändert er sich mit dem zweiten Stoßpartner. Darüber hinaus hat sich in allen Fällen, in denen ein besonders steiler Anstieg nicht gefunden wurde, aber doch gezeigt, daß alle Linien eines Stoßpartners sich bei kleinen Spannungen annähernd gleich verhalten. So verlaufen die Anregungsfunktionen aller *He*-Linien bei Cs^+-*He* so, wie für $\lambda = 5876$ Å in Fig. 5 angegeben.

Tabelle Ia

Stoßendes Alkaliion	Ionisationsenergie	Gestoßenes Teilchen *He* (24,5)	*Hg* (10,4)	H_2 (15,6)
Li^+	75,3	$\ll 500$ / $\leqq 67$ / $\gg 20000$	< 500 / $\leqq 10{,}8$ / $\gg 9000$	$\ll 17\,500$ / $\leqq 70$ / $> 17\,500$
Na^+	47,0	< 500 / $\leqq 165$ / $\gg 20000$	< 500 / $\leqq 11{,}6$ / $\gg 9000$	
K^+	31,7	< 750 / $\leqq 270$ / 1100	< 500 / $\leqq 12{,}5$ / > 9000	< 1000 / $\leqq 330$ / ≈ 8000
Rb^+	27,3	< 500 / $\leqq 14{,}8$ / ~ 2500		
Cs^+	23,4	~ 1000 / $\leqq 840$ / 7000	< 500 / $\leqq 17{,}3$ / ~ 1400	~ 1000 / $\leqq 1030$ / ≈ 10000

„Praktische Einsatzpotentiale" beim Alkaliionenstoß. (Die kleinen Zahlen bedeuten die echten Einsatzpotentiale nach Energie- und Impulssatz.) In den einzelnen Quadraten bezieht sich rechts oben auf das gestoßene Teilchen, links unten auf das stoßende Teilchen.

Diese für einen Stoßpartner charakteristischen Stellen eines starken Anstiegs sollen weiterhin „praktische Einsatzpotentiale" genannt werden. Sie sind im allgemeinen erheblich größer als die echten Einsatzpotentiale (siehe Tabelle Ia und b) Natürlich lassen sich hierfür nur ungefähre Werte angeben. Die Tabellen Ia und b enthalten eine Zusammenstellung solcher praktischer Einsatzpotentiale für Alkaliionenstoß gegen *He*, *Hg* und H_2 nach Messungen von Maurer, Mehnert und Henle. Auf diese Zusammenstellung soll in Abschnitt VIII/1 näher eingegangen werden.

Zu 3. Die Anregungsmaxima liegen beim Ionen- und Atomstoß bei mehreren 1000 eV

Tabelle Ib

Stoßendes Teilchen		Ionisationsenergie	Gestoßenes Teilchen Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
			75,3	47,0	31,7	27,3	23,4
	He	24,5	$\gg 14000$ $\leqq 120$	> 3500 $\leqq 55$	110 $\leqq 35$	~ 140 $\leqq 28,5$	210 $\leqq 24$
	Hg	10,4	$\gg 270000$ $\leqq 2160$	$\gg 81000$ $\leqq 156$	~ 50000 $\leqq 127$	~ 6000 $\leqq 92$	~ 2000 $\leqq 59$
	H_2	15,6	> 5000		≈ 400 $\leqq 33$		≈ 165 $\leqq 23,8$

„Praktische Einsatzpotentiale" von Alkalifunkenlinien nach Tabelle Ia, umgerechnet für den Fall, daß He, Hg und H_2 die stoßenden Teilchen sind. (Die kleinen Zahlen bedeuten die echten Einsatzpotentiale nach Energie- und Impulssatz.)

also erheblich höher als beim Elektronenstoß (siehe z. B. Fig. 4b und 5).

Wie in Abschnitt III bereits erwähnt, ist nach London (26) und Massey-Smith (36) beim Ionen- und Atomstoß erst oberhalb gewisser Aktivierungsenergien merkliche Anregung zu erwarten. Diese Aktivierungsenergien können erheblich größer sein als die echten Einsatzpotentiale nach Energie- und Impulssatz. Das Auftreten praktischer Einsatzpotentiale ist also theoretisch verständlich. In dem Auftreten dieser Aktivierungsenergien soll der wesentliche Unterschied gegenüber dem Elektronenstoß bestehen. Daß beim Ionen- und Atomstoß

1. die Anregungsmaxima bei relativ großen Energien liegen,
2. gelegentlich scharf ausgeprägte praktische Einsatzpotentiale auftreten, und
3. die Anregung nach kleinen Energien hin asymtoptisch verschwindet,

ist als eine Folge dieser Aktivierungsenergien aufzufassen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich die Anregungsfunktionen für Ionisation der Edelgase durch Alkaliionen nach Beeck (5) genau so verhalten wie die hier für Anregung beschriebenen (Fig. 6). Die Ionisation wird erst bei einem Vielfachen der echten Einsatzpotentiale meßbar und wächst dann mit einer hohen Potenz der Geschwindigkeit an. Nach kleineren Energien hin nimmt sie genau wie die Anregung asymptotisch ab. Für Ionisation gibt es also

Tabelle II

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
He	67	105	450* 270	550	810
Ne	307 29	175 46	320 64,5	423 113	437 164
Ar	100 18,2	105 24,7	95 31,4	180 49	~ 365 68
Kr	~ 420 15,2	~ 400 17,9	80 20,6	100 28	243 36
Xe	250 12,7	~ 360 14,1	120 15,6	145 19,8	105 24,2

„Praktische Einsatzpotentiale" für Ionisation von Edelgasen durch Stoß von Alkaliionen nach Beeck (5). (Die kleinen Zahlen bedeuten die echten Einsatzpotentiale nach Energie- und Impulssatz.)

*) Nach A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. **155**, 123, 1936.

Tabelle III

Vergleich der gegenseitigen Anregung beider Stoßpartner bei verschiedenen Stoßprozessen

Stoßprozeß	Ionisationsenergie der Stoßpartner		Gegenseitige Anregung der beiden Stoßpartner	Autor
H | —*He*	13,5 | 24,5		*H* stark unter 0,5 kV	Döpel (32), Hanle, Junkelmann (51, 58, 59)
D | —*He*	13,5 | 24,5		*He* I erst merklich ab 2 kV	
H | —*Ar*	13,5 | 15,5		*H* bereits bei 0,2 kV	Lutze (60), Hanle, Junkelmann (58, 59)
D | —*Ar*	13,5 | 15,5		*Ar* I oberhalb 1 kV, *Ar* II oberhalb 2 kV	
H—*Hg*	13,5	10,4	*Hg* noch unter 1 kV	Döpel (32)
			Bei 40 kV noch keine *H*-Anregung	Gailer (43)
He—*Hg*	24,5	10,4	*Hg*-Anregung unter 20 kV stark	Döpel, Gailer (39)
			Keine *He*-Anregung bei 30 kV	
He—*Be*	24,5	9,4	Bei 30 kV keine *He* I-Linien aber starke *Be* I-,	Gailer (65)
— *Mg*		7,6	*Mg* I-, *Ba* I- und *Sr* I-Linien	
Ca		6,1		
Sr		5,7		
Li$^+$ | —*He*	75,3 | 24,5		*He* I unterhalb 1 kV	Maurer (55)
Na$^+$ | —*He*	47,0 | 24,5		Bei 20 kV erst schwache *Li* II und *Na* II-Anregung	
Li$^+$	75,3		*Li*$^+$, *Na*$^+$—H_2: bei 10 kV starke *H*- aber keine	Maurer (55)
Na$^+$ —H_2	47,0	15,6	*Li* II-, *Na* II-Anregung	
K$^+$	32,0		*K*$^+$—H_2: *K* II-Einsatz oberhalb 5 kV. *H*-Anregung noch unter 2 kV	
Li$^+$	75,3		*Hg*-Anregung in allen Fällen noch unter 0,5 kV	Henle, Maurer (52)
Na$^+$	47,0		*Li* II, *Na* II: keine Anregung bei 9 kV	
K$^+$ —*Hg*	32,0	10,4	*K* II: schwache Anregung bei 9 kV	
Rb$^+$	27,3		*Rb* II: Einsatz bei 3,5 kV, *Cs* II: Einsatz bei 1,2 kV	
Cs$^+$	23,4			
He—*Ar*	24,5	15,2	*Ar* wird bei kleineren Energien als *He* bereits merklich angeregt	Neumann (69)

gleichfalls scharfe praktische Einsatzpotentiale. Ihre Werte sind in Tabelle II zusammengestellt. Bothe und Fränz (11) haben die Anregung der *Fe*–*K*-Strahlung mit *Po*-α-Strahlen gemessen. Sie finden einen Anstieg der *Fe K*-Strahlung mit einer sehr hohen, und zwar der 9. Potenz der Relativgeschwindigkeit. Nach Versuchen von Peter (57) nimmt die Anregung der

Fig. 6. Anregungsfunktionen für Ionisation in Argon durch Alkaliionen (Beeck (5)).

Al–*K*-Strahlung durch Protonen bis zu Energien von 170 kV mit der 8. Potenz der Relativgeschwindigkeit zu. Genau wie die Anregung nimmt also auch die Ionisation mit einer hohen Potenz der Relativgeschwindigkeit zu. Nach einer wellenmechanischen Rechnung von Henneberg (37) sollte für Protonen- und α-Teilchenstoß die Ionisation der *K*-Schale mit der 8. Potenz der Geschwindigkeit ansteigen, was mit den genannten Versuchen gut übereinstimmt.

V. Gegenseitige Anregung der Stoßpartner — bei kleinen Energien

Bei einem Stoß können sowohl das gestoßene wie auch das stoßende Teilchen angeregt werden. Die Energie, von der ab eine merkliche Anregung erfolgt, ist im allgemeinen für beide Teilchen verschieden. Wie anschließend gezeigt wird, gilt folgende empirische Regel:

a) Wenn die Anregungsenergien beider Stoßpartner stark verschieden sind, wird der Stoßpartner mit der kleineren Anregungsenergie bereits bei kleinerer Energie angeregt als der andere. Zum Beispiel wird nach Döpel (32) bei *H*–*He* das *He*-Atom erst oberhalb 2000 eV merklich angeregt, während das *H*-Atom schon unter 500 eV stark angeregt wird. Dem entspricht, daß die Anregungsenergien des *H*-Atoms viel kleiner sind als beim *He*-Atom. Tabelle III enthält eine

Zusammenstellung von Stoßprozessen, welche obige Regel bestätigen. In den 3 Fällen H–K [Döpel (32)], H–Mg [Gailer (50)] und K–He [Bumann (49)] scheinen Widersprüche mit der angegebenen Regel zu bestehen. Doch ist die Deutung dieser Versuche noch unsicher.

b) In den Fällen, in denen die beiderseitigen Anregungsenergien fast gleich sind, verliert obige Regel ihre Gültigkeit. Zum Beispiel sollten bei Cs^+–He die Cs^+-Linien stärker auftreten als die He-Linien, weil die Cs^+-Linien die kleineren Anregungsenergien haben. Das Umgekehrte ist der Fall (Fig. 5).

Nach den obenerwähnten wellenmechanischen Rechnungen von Massey und Smith (36) sollte die Anregung erst oberhalb einer Aktivierungsenergie $\sim M \cdot (\Delta E)^2 \cdot R^2$ (Abschnitt III) größere Werte annehmen. Für einen bestimmten Stoßprozeß haben die resultierende Masse M und die Summe der gaskinetischen Radien R feste Werte, wodurch der Ausdruck $M \cdot (\Delta E)^2 \cdot R^2$ hier einfach = const. $(\Delta E)^2$ wird. Die Aktivierungsenergie wird also für den Stoßpartner mit der größeren Anregungsenergie ΔE größer und damit seine Anregung wegen des oben besprochenen allg meinen Verlaufs der Anregungsfunktion schwächer als diejenige des anderen Stoßpartners. Das ist gerade das, was nach Tabelle III beobachtet worden ist. Die Reihenfolge der gegenseitigen Anregung wird also richtig wiedergegeben.

Die unter a) genannte Regel über die gegenseitige Anregung zweier Stoßpartner kann man auch nach der Döpelschen Arbeitshypothese (siehe Abschnitt III) verstehen. Das soll an dem Prozeß H–He (32) erklärt werden. Wenn das He-Atom durch den Stoß eines H-Atoms angeregt wird, liegt der Döpelsche Fall I vor (Ionisationsenergie von $H = 13{,}5$ eV < Ionisationsenergie von $He = 24{,}5$ eV). Nach Döpel ist dann die zur Anregung des He zur Verfügung stehende „übertragbare Energie" in erster Linie gleich der kinetischen Energie des H-Elektrons. Dazu kommt ein kleiner Bruchteil der kinetischen Energie des H-Kerns. Das He-Atom sollte also erst bei großen Energien angeregt werden können. Gerade das wurde beobachtet (Fig. 9a und b). Bei der Betrachtung der Anregung des stoßenden H-Atoms kann man sich den Prozeß in der umgekehrten Reihenfolge He–H ausgeführt denken. Es liegt dann der Döpelsche Fall 2 vor (Ionisationsenergie von $He >$ Ionisationsenergie von H). In diesem Fall soll nach Döpel die „übertragbare Energie" einen großen Teil der relativen kinetischen Energie des He-Atoms ausmachen. Das H-Atom kann also bereits bei kleinen Energien angeregt werden, wie beobachtet (siehe Tabelle III). Auf Grund ähnlicher Überlegungen kann man alle Fälle der Tabelle III verstehen. Die unter b) genannten Stoßprozesse sind auch Ausnahmen im Döpelschen Sinne (siehe Abschnitt III).

VI. Anregung durch Protonen

Eine Ausnahmestellung nehmen Anregungsversuche mit Protonen und doppelt geladenen He-Ionen ein, weil diese Teilchen keine Elektronenhülle haben. Ausführliche Anregungsversuche mit Protonen (oder He^{++}) gibt es nicht. Sie wären aber sehr wünschenswert, weil der Protonenstoß am ehesten theoretisch behandelt werden könnte. Die experimentellen Schwierigkeiten liegen in der Entwicklung einer intensiven Protonenquelle. Nach Döpel (32) ist die Lichtausbeute für H^+–He bei 30 kV sehr klein, und zwar höchstens von der Größenordnung der Anregung durch Elektronen von 30 kV. Zu dem gleichen Ergebnis kommt Gailer (43) für die Anregung von Hg. Bei 16 kV ist die Anregung durch Protonen höchstens von der Größenordnung der Anregung durch Elektronen von 16 kV. Döpel vermutet deshalb, daß Protonen annähernd wie Elektronen der gleichen Energie anregen (siehe auch Abschnitt III). In den beiden genannten Fällen würden wir uns möglicherweise also bereits jenseits des Anregungsmaximums auf dem abfallenden Teil der Anregungsfunktion befinden. Nach einer theoretischen Arbeit von Massey und Smith (36) ist die Anregung des $He\ 2^1P$-Terms bei 1400 eV noch im Zunehmen begriffen. Ein Maximum würde man danach erst bei mehreren 1000 eV erwarten. Wenn man die Rechnungen von Henneberg (37) auf den Protonenstoß gegen He anwendet, findet man ein Maximum der Ionisation bei rund 70 kV. Nach diesen beiden theoretischen Arbeiten ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Anregungsmaxima für Protonenstoß bei sehr hohen Energien liegen im Gegensatz zur Döpelschen Vermutung.

VII. Anregungsversuche mit den Isotopen H und D

1. Anregung von He und Ar durch H- und D-Atome

Anregungsversuche mit den Isotopen H und D sollten besonders aufschlußreich sein, weil H und D sich nur in der Masse unterscheiden, während der Elektronenaufbau gleich ist. In allen anderen Fällen unterscheiden sich zwei stoßende Teilchen im Elektronenaufbau und in der Masse, was die Diskussion der Ergebnisse natürlich erschwert.

Solche Anregungsversuche mit *H*- und *D*-Atomen in den Gasen *He* und *Ar* stammen von Hanle und Junkelmann (51, 58, 59). Fig. 7a und b geben die Anregungsfunktion der *Ar* I-Linie $\lambda = 4259$ Å für *H*- und *D*-Stoß wieder: Das Maximum der *D*-Anregung liegt bei größeren Energien als das der Anregung durch *H*-Atome. Bei gleicher Energie ist unterhalb der Maxima die Anregung durch *H* stärker als diejenige

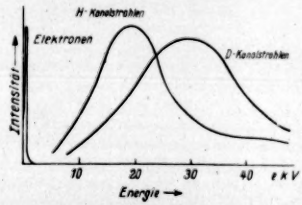

Fig. 7a. Vergleich der Anregung der *Ar*-Linie $\lambda = 4259$ Å durch Elektronen, *H*- und *D*-Atome als Funktion der kinetischen Energie der *H*- bzw. *D*-Atome (die Ordinaten sind nicht vergleichbar) [Junkelmann (59)].

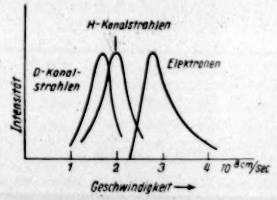

Fig. 7b. Vergleich der Anregung der *Ar*-Linie $\lambda = 4259$ Å durch Elektronen, *H*- und *D*-Atome als Funktion der Relativgeschwindigkeit der *H*- und *D*-Atome (die Ordinaten sind nicht vergleichbar) [Junkelmann (59)].

durch *D* (Fig. 7a); bei gleicher Geschwindigkeit ist die Reihenfolge umgekehrt (Fig. 7b). Genau dasselbe ergibt sich für *H*, *D*–*He*, nur sind bei 40 kV die Anregungsmaxima noch nicht erreicht (Fig. 8a und b). Bei *H*, *D*–*He* wird auch das *H*- bzw. *D*-Atom zum Leuchten angeregt. Nach Fig. 8d liegt das Maximum der $H\gamma$-Linie bei einer größeren Relativgeschwindigkeit als das der $D\gamma$-Linie. Fig. 8c und 8d zeigen die Anregungsfunktionen der $H\gamma$- und $D\gamma$-Linie bei *H*, *D*–*He*.

Man kann diese Ergebnisse nach Massey und Smith (36) sowie nach Döpel (32) zum großen Teil verstehen: Die Aktivierungsenergie von Massey und Smith soll dem Ausdruck $M \cdot (\Delta E)^2 \cdot R^2$ proportional sein. Je größer dieser Ausdruck für einen Prozeß ist, bei desto größeren Energien sollte das Anregungsmaximum liegen. ΔE und angenähert auch *R* sind in den beiden Fällen *H*–*Ar* und *D*–*Ar* gleich. Die Aktivierungsenergie ist also einfach proportional *M*, d. h. für *D*–*Ar* größer als für *H*–*Ar*. Tatsächlich

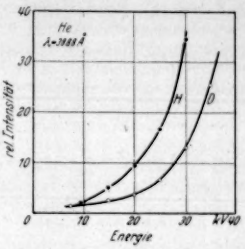

Fig. 8a. Anregung der *He*-Linie $\lambda = 3888$ Å als Funktion der kinetischen Energie der *H*- bzw. *D*-Atome [Hanle und Junkelmann (51)].

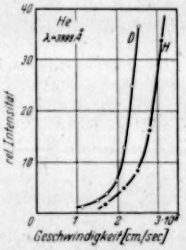

Fig. 8b. Anregung der *He*-Linie $\lambda = 3888$ Å als Funktion der Relativgeschwindigkeit der *H*- bzw. *D*-Atome [Hanle und Junkelmann (51)].

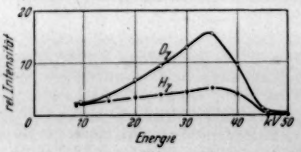

Fig. 8c. Anregung der *H*- bzw. *D*-Atome beim Stoß auf *He*-Atomen als Funktion der kinetischen Energie der *H*- bzw. *D*-Atome [Hanle und Junkelmann (51)].

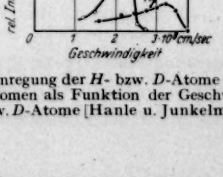

Fig. 8d. Anregung der *H*- bzw. *D*-Atome beim Stoß auf *He*-Atomen als Funktion der Geschwindigkeit der *H*- bzw. *D*-Atome [Hanle u. Junkelmann (51)].

liegen die gemessenen Maxima für D–Ar bei größeren Energien als für H–Ar. Genau dasselbe gilt für den Vergleich von H–He und D–He (Fig. 8a und b). Nicht verständlich ist dagegen die Anregung der stoßenden Teilchen H und D (Fig. 8c und d). Nach den Aktivierungsenergien sollte die Reihenfolge der beobachteten Maxima für $H\gamma$ und $D\gamma$ umgekehrt sein.

Auch die Döpelsche Arbeitshypothese führt zu einem guten Verständnis. Nach Abschnitt III setzt sich die beim Stoß „übertragbare" Energie W_{H-Ar} bzw. W_{D-Ar} aus der kinetischen Energie des H-Valenzelektrons und einem Teil der kinetischen Energie des Atomrumpfes zusammen. Bei gleicher Energie von H und D ist:

$$W_{H-He} = \frac{m_e v^2}{2} + k_{H-He}\,\frac{4}{4+1}\,\frac{1\,v^2}{2},$$

$$W_{D-He} = \frac{m_e\left(\frac{v}{\sqrt{2}}\right)^2}{2} + k_{D-He}\,\frac{4}{4+2}\,\frac{2\left(\frac{v}{\sqrt{2}}\right)^2}{2}. \qquad \text{(VI)}^1)$$

Da k nur von den Anregungsenergien abhängen soll, ist es in beiden Fällen gleich. Wie man sofort sieht, ist $W_{H-He} > W_{D-He}$, d. h. H sollte besser anregen als D, wie beobachtet (Fig. 8a). Bei gleicher Geschwindigkeit von H und D ist:

$$W_{H-He} = \frac{m_e v^2}{2} + k_{H-He}\,\frac{4}{4+1}\,\frac{1\,v^2}{2},$$

$$W_{D-He} = \frac{m_e v^2}{2} + k_{D-He}\,\frac{4}{4+2}\,\frac{2\,v^2}{2}. \qquad \text{(VII)}$$

Es ist $W_{D-He} > W_{H-He}$. Bei gleicher Geschwindigkeit sollte also die Anregung des He durch D stärker sein als durch H, wie beobachtet (Fig. 8b). Die Deutung der H- und D-Anregung bei H, D–He gelingt mit dem Döpelschen Ansatz nur teilweise. Die Reihenfolge der Ar-Anregung mit den Isotopen H und D einmal bei gleicher Energie und dann bei gleicher Geschwindigkeit ist genau wie oben verständlich. Nach Hanle und Junkelmann kann man bei H, D–Ar den Döpelschen Ansatz sogar quantitativ durchführen: Wenn man die Maxima der Anregungsfunktionen für Elektronen-, H- und D-Stoß vergleicht, ergibt sich, wie zu erwarten, für die Größe k der Wert $k_{H-Ar} \simeq k_{D-Ar} \simeq 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ (59).

2. Bedeutung von Energie und Geschwindigkeit beim Stoß

In Fig. 9a und b sind die Anregungsfunktionen zweier He-Linien für Elektronenstoß und für Stoß von H-Atomen wiedergegeben [Döpel (32)]. Sie wurden einmal über der Energie und dann über der Relativgeschwindigkeit aufgetragen. Fig. 9a und b zeigen, daß He durch

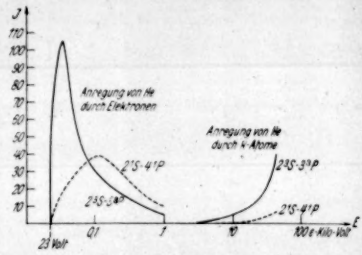

Fig. 9a. Anregung von He durch H-Atome und Elektronen als Funktion der Energie beim Stoß [Döpel (32)].

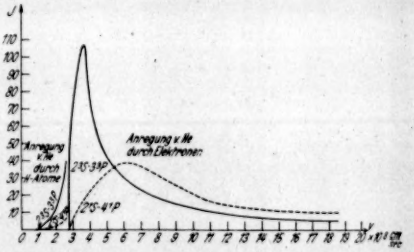

Fig. 9b. Anregung von He durch H-Atome und Elektronen als Funktion der Relativgeschwindigkeit [Döpel (32)].

Elektronen und durch H-Atome derselben Relativgeschwindigkeit ungefähr gleich stark angeregt wird. In der Energieskala liegen die Anregungsfunktionen weit auseinander. Ähnliches gilt für die Ar-Anregung durch H- und D-Atome und durch Elektronen. Nach Fig. 8b ist die Stärke der Anregung im wesentlichen durch die Relativgeschwindigkeit bestimmt. Die Ergebnisse von Hanle und Junkelmann sind von Meyer angezweifelt worden. Meyer bestimmte die Reichweite von H- und D-Kanalstrahlen in Ar und fand, daß bei gleicher Geschwindigkeit die D-Strahlen eine doppelt so große – nach neueren Messungen fast die doppelte – Reichweite wie die H-Strahlen haben. Auf die Diskussion dieser Reichweitemessungen soll nicht näher eingegangen werden. Man kann daraus schließen, daß die Anregung für H–Ar und D–Ar in erster Linie von der Geschwindigkeit abhängt. Ob und inwieweit zwischen den direkten Messungen der Anregungsfunktionen

1) Anmerkung: Hier wurde für K_{1-2} der speziellere Ansatz $K_{1-2} = k_{1-2}\,\frac{M_2}{M_1 + M_2}$ gemacht, wobei k_{1-2} nur noch von E_1 und E_2 abhängt.

und den Meyerschen Reichweitemessungen Widersprüche bestehen, kann erst nach dem Erscheinen der vollständigen Meyerschen Arbeit gesagt werden. Nach Wolf (64) hängt auch die Umladung von H und D in Ar nur von der Geschwindigkeit ab. Gailer hat für H–Hg die Anregungsfunktionen der Hg-Linien $\lambda = 2537$ Å und $\lambda = 3131$ Å gemessen. Beide Linien sind „Geschwindigkeitsfunktionen" im Sinne der Fig. 9b. Daß Ionen und Atome anregen wie Elektronen ungefähr der gleichen Geschwindigkeit, ist aber durchaus nicht eine allgemeine Regel. In vielen Fällen ist ein Vergleich mit Elektronen gleicher Energie eher gerechtfertigt. (Siehe z. B. (63) und Fig. 6.)

Die Döpelsche Arbeitshypothese kann einen großen Teil der Ergebnisse erklären. Bei H–He liegt der Döpelsche Fall 1 vor, weil die Anregungsenergien eines H-Atoms kleiner sind als diejenigen eines He-Atoms. Wie in Abschnitt III näher auseinandergesetzt, sollte in diesem Fall das H-Atom etwa so anregen wie ein Elektron gleicher Geschwindigkeit. Das entspricht qualitativ dem experimentellen Ergebnis (Fig. 9b). Das gleiche gilt für D–He und H, D–Ar. Daß H-Atome bei kleineren Energien als Elektronen anregen können, rührt nach Döpel daher, daß auch ein Teil der kinetischen Energie des Atomrumpfes in Anregungsenergie verwandelt werden kann. Im Döpelschen Fall 2 sind „Energiefunktionen" zu erwarten. Beispiele hierfür sind die Anregung bei Hg^+–Hg nach Moser (63) und ein Teil der Beeckschen Ionisationsversuche der Edelgase mit Alkaliionen. Die gefundenen Anregungsfunktionen stimmen qualitativ mit der Döpelschen Erwartung überein. Der Döpelschen Arbeitshypothese widerspricht das Gailersche Ergebnis für H–Hg (43), wo eine „Energie"- und nicht eine „Geschwindigkeitsfunktion" zu erwarten wäre.

VIII. Anregung durch Alkaliionen

1. Praktische Einsatzpotentiale beim Alkaliionenstoß

Die Intensität der Cs^+-Linien bei Cs^+–He steigt nach Fig. 5 bei rund 7000 eV steil an. Für diesen Energiewert und ähnliche bei anderen Prozessen wurde oben die Bezeichnung „praktisches Einsatzpotential" eingeführt. Die gemessenen Werte für die Alkalifunkenlinien beim Alkaliionenstoß auf He, Hg und H_2 (Tabelle Ia und Ib) sowie diejenigen für Ionisation der Edelgase durch Alkaliionen (Tabelle II) zeigen einen Gang in der Reihe der Alkalien. Besonders auffällig ist das Minimum für Lichtanregung der Alkalifunkenlinien in der Reihe He–$Li^+ \ldots Cs^+$ bei He–K^+ [1]). Auch die praktischen Einsatzpotentiale für Ionisation der Edelgase zeigen z. B. in der Reihe $Li^+ \ldots Cs^+$–Ar ein Minimum bei K^+–Ar. Der Gang in den Ergebnissen bei solchen Reihenversuchen mit ähnlichen Stoßpartnern sollte am ehesten einer theoretischen Behandlung zugänglich sein. Nach Massey-Smith (36) sowie Döpel (32) läßt sich dazu folgendes sagen:

Nach den Rechnungen von Massey und Smith sollte die Anregung erst oberhalb der sog. „Aktivierungsenergie" größere Beträge annehmen (siehe Abschnitt III). Nach der Theorie sind diese Energien dem Ausdruck $M \cdot (\Delta E)^2 \cdot K^2$ proportional. Wenn man diese Werte für die Prozesse He–$Li^+ \ldots Cs^+$ und Hg–$Li^+ \ldots Cs^+$ ausrechnet, findet man einen anderen Gang als beobachtet. Dasselbe gilt für die Beeckschen Ionisationspotentiale der Tabelle II. Der von Massey und Smith angegebene Ausdruck für die Aktivierungsenergien führt also nicht zu einem qualitativen Verständnis des Ganges der beobachteten praktischen Einsatzpotentiale.

Zu demselben teilweise negativen Ergebnis kommt man, wenn man versucht, die Beobachtungsergebnisse mit der Döpelschen Arbeitshypothese zu verstehen. Wenn in der Tabelle Ib für Hg–Li^+ das praktische Einsatzpotential größer ist als für Hg–Cs^+, so bedeutet das, daß vor den Anregungsmaxima die Lichtausbeute bei Hg–Li^+ kleiner ist als für Hg–Cs^+. Die praktischen Einsatzpotentiale können also als ein Maß für die Lichtausbeute genommen werden in dem Sinne: Größeres praktisches Einsatzpotential = geringere Ausbeute. Bei einer bestimmten Energie nimmt demnach in der Reihe Hg–$Li^+ \ldots Cs^+$ die relative Ausbeute zu (siehe Tabelle Ib). Die Döpelschen Ausdrücke für die „übertragbare Energie" $W_{Hg-Li}+\ldots$ haben folgenden Wert:

$$\left.\begin{aligned} W_{Hg-Li^+} &= \frac{m_e v^2}{2} + k_{Hg-Li^+} \cdot \frac{7}{207+7} \cdot \frac{207 v^2}{2} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ W_{Hg-Cs^+} &= \frac{m_e v^2}{2} + k_{Hg-Cs^+} \cdot \frac{133}{207+133} \cdot \frac{207 v^2}{2} \end{aligned}\right| \quad \text{(VIII)}$$

1) Die Versuche wurden in der umgekehrten Reihenfolge ausgeführt.

Während oben in Gleichung VI $k_{H-He} = k_{D-He}$ war, ist hier $k_{Hg-Li^+} \neq k_{Hg-Cs^+}$. Da die Anregungsenergien der Alkalifunkenlinien von Li^+ nach Cs^+ stetig abnehmen, ist es naheliegend anzunehmen, daß $k_{Hg-Li^+} < k_{Hg-Cs^+}$ ist. Damit wird $W_{Hg-Li^+} < W_{Hg-Cs^+}$; die Anregung sollte bei Hg–Cs^+ also größer sein als bei Hg–Li^+, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Ähnlich erklärbar ist die Anregung der Alkalifunkenlinien in der Reihe H_2–$Li^+ \ldots Cs^+$ und der Gang der *He I*-Anregung in der Reihe $Li^+ \ldots Cs^+$–He (siehe Tabelle Ia). Zu Widersprüchen kommt man bei der Anregung der Alkalifunkenlinien bei He–$Li^+ \ldots Cs^+$ (siehe Tabelle Ib). Der Abfall der praktischen Einsatzpotentiale von Li^+ nach K^+ ist verständlich, nicht aber der Wiederanstieg von K^+ nach Cs^+. Nicht zu verstehen ist auch der Gang der praktischen Ionisationspotentiale für Alkaliionenstoß gegen Edelgase z. B. in der Reihe $Li^+ \ldots Cs^+$–Ar (siehe Tabelle II). Statt des zu erwartenden dauernden Anstiegs liegt ein Minimum bei K^+–Ar. Ähnliches gilt für andere Zeilen und Spalten der Tabelle II. Nach Neumann (69) ist die Anregung bei Ar–Ar stärker als bei He–Ar. Das Umgekehrte sollte nach Döpel der Fall sein. Wie man sieht, kommt man mit der Döpelschen Arbeitshypothese nur bei einem Teil des Versuchsmaterials zu einem qualitativen Verständnis.

2. Vergleich der Lichtanregung und der Ionisation durch Alkaliionen

Beeck (5) hat für Ionisation der Edelgase durch Alkaliionen eine interessante Gesetzmäßigkeit gefunden: Die Ionisation setzt dann früh ein und liefert größte Ausbeute, wenn das Edelgasatom und das Alkaliion gleiche Zahl der Außenelektronen haben (siehe auch Tabelle II). Bei gleicher Energie ist also für K^+–Ar die Ionisation stärker als für Li^+–Ar. Bei sinngemäßer Übertragung dieser Ergebnisse auf Lichtanregung wird man erwarten, daß die Anregung von Li^+–He stärker ist als bei Cs^+–He, was nach Maurer (61) auch der Fall ist. Nach Neumann (69) ist die Lichtausbeute bei der Anregung von He durch H- und He-Atome und von Ar durch H-, He- und Ar-Atome immer dann am größten, wenn die Anregung durch Atome des eigenen Gases erfolgt, d. h. in den Fällen He–He und Ar–Ar. Nimmt man hinzu, daß nach Maurer[1]) die He-Anregung bei He–He stärker ist als bei Li^+–He, so kommt man zu der anscheinend allgemeingültigen Regel, daß die Lichtausbeute dann am größten ist, wenn die Stoßpartner möglichst gleichartigen oder gleichen Elektronenaufbau haben [s. auch (12, 15, 23, 32)].

1) Anmerkung: Unveröffentlicht.

3. Auftreten von Alkalibogenlinien beim Alkaliionenstoß gegen He, Hg und H_2.

Man sollte erwarten, daß beim Stoß von Alkaliionen neben den Linien des gestoßenen Teilchens nur Alkalifunkenlinien auftreten. Alkalibogenlinien können deshalb nicht entstehen, weil dem Alkaliion das erste, äußerste Elektron fehlt. Von verschiedenen Autoren wurden aber beim Alkaliionenstoß gegen He, Hg und H_2 starke Alkalibogenlinien beobachtet (15, 17, 34, 52, 61, 62). Nach Maurer und Mehnert entstehen diese Alkalibogenlinien durch Umladung der Alkaliionen mit gleichzeitiger Anregung. Darauf soll näher eingegangen werden: Für das Zustandekommen dieser Bogenlinien bestehen mehrere Möglichkeiten:

1. Im Stoßraum ist ein merklicher Alkalidampfdruck vorhanden. Er könnte z. B. von der heißen Alkaliionenquelle herrühren.
2. Die Alkaliionen laden im Stoßraum um und die so gebildeten schnellbewegten Alkaliatome werden durch einen neuen Stoß mit Atomen des Füllgases angeregt.
3. Die Alkaliionen laden wie unter 2. um, bleiben aber im Gegensatz zu 2. in einem angeregten Zustand. Das wäre ein sonst noch nicht beobachteter Fall von Umladung mit gleichzeitiger Anregung.

In diesen Fällen sollte, wie man sich leicht überlegt, die Änderung der Lichtintensität mit Ionenstrom und Gasdruck so sein, wie in Tabelle IV angegeben. In Fall 2 und 3 ist ein Dopplereffekt zu erwarten. In Zeile 4 der Tabelle IV sind die Meßergebnisse von Maurer und Mehnert eingetragen[1]). Die Versuchsergebnisse sprechen also eindeutig für Fall 3, d. h. die Alkalibogenlinien kommen durch Umladung mit gleichzeitiger Anregung zustande.

Maurer und Mehnert (62) haben für Na^+–He den Wirkungsquerschnitt für das Entstehen der Na–D-Linie gemessen. Danach ist dieser Wirkungsquerschnitt für Umladung mit gleichzeitiger Anregung erheblich kleiner als der gesamte Umladungsquerschnitt. Die angegebene Erklärung steht also auch mit den Ausbeuten nicht im Widerspruch.

1) Anmerkung: Das Vorhandensein eines Dopplereffekts folgt aus noch unveröffentlichten Messungen von K. Mehnert.

Tabelle IV

Entstehungsmöglichkeiten der Alkalibogenlinien beim Alkaliionenstoß

Ursachen der Bogenlinien	Zu erwartende Abhängigkeit der Lichtanregung vom		Dopplereffekt
	Druck	Ionenstrom	
1. Alkalidampf im Beobachtungsraum, herrührend von der heißen Alkaliionenquelle	const	linear	kein Dopplereffekt
2. Umladung und Stoßanregung des gebildeten Atoms in einem zweiten Stoß	quadratisch	linear	Dopplereffekt vorhanden
3. Umladung mit gleichzeitiger Anregung des gebildeten Atoms	linear	linear	Dopplereffekt vorhanden
4. Beobachtet wurde	linear	linear	Dopplereffekt vorhanden

IX. Anregungsfunktionen von Linien gleicher Serienzugehörigkeit und mit gleichem Ausgangsterm

Maurer (46) fand für *He–He* und Lutze (60) für *H–Ar*, daß Glieder derselben Serie weitgehend gleiche Anregungsfunktionen haben. Bei Cs^+–*He* sind nach Maurer (55) die Anregungsfunktionen von Cäsiumfunkenlinien mit gleichem Ausgangsterm gleich. Letzteres bedeutet, daß das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten eines Terms nach zwei oder mehreren tiefer gelegenen Termen unabhängig von der Anregungsart ist. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Stoßdauer viel kleiner als die Lebensdauer eines angeregten Terms ist. Dieselben Gesetzmäßigkeiten wurden für Elektronenstoß gefunden (1).

X. Impulsübertragung bei anregenden Stößen

Das Anregungsleuchten des stoßenden Teilchens zeigt bekanntlich einen seiner Absolutgeschwindigkeit entsprechenden Dopplereffekt. Bei Ionen- und Atomstrahlen mit sehr geringer Energiestreuung ist diese „Dopplerlinie" sehr scharf und liegt an der Stelle, wo sie auf Grund der Beschleunigungsspannung, d. h. also der Geschwindigkeit vor dem Stoß liegen sollte. Das Anregungsleuchten der gestoßenen, ruhenden Atome – die sog. ruhende Intensität – zeigt dagegen nach Wien (16a) innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit keinen Dopplereffekt. Daraus folgt, daß bei anregenden Stößen auf das gestoßene Atom kein bzw. nur sehr wenig Impuls übertragen wird. Die anregenden Stöße erfolgen in der Mehrzahl „streifend". Da einigermaßen zentrale und damit Impuls übertragende Stöße relativ selten sind, erscheint das verständlich.

Prinzipiell sollte aber auch die ruhende Intensität einen Dopplereffekt zeigen, weil nach Energie- und Impulssatz mit der Übertragung von Anregungsenergie auf ein ruhendes Atom auch eine Impulsübertragung verbunden ist. Die daraus folgende Mindestgröße des Dopplereffekts der ruhenden Intensität ist bei den üblichen Kanalstrahlenenergien sehr klein und nicht meßbar. Bei den Versuchen von Wien (16a) war sie viel kleiner als die erreichte Meßgenauigkeit. Eine einfache Rechnung zeigt, daß der Dopplereffekt der ruhenden Intensität jedoch mit abnehmender Energie stark anwächst. Für *He–He* beträgt er z. B. bei 50 eV rund 0,5 Å. Bei kleinen Energien sollte also in günstigen Fällen auch bei der ruhenden Intensität ein Dopplereffekt meßbar sein. Aus der Intensitätsverteilung innerhalb solcher verschobener, „ruhender" Linien ließe sich etwas über die Häufigkeit bestimmter Impulsübertragungen aussagen.

Es sei daran erinnert, daß auch die umladenden Stöße ohne wesentliche Impulsübertragung verlaufen. Dasselbe soll nach Koops (70) bei 2–17,5 kV für ionisierende Stöße von Protonen und Deuteronen in H_2 und D_2 gelten.

XI. Absolute Ausbeute beim Ionen- und Atomstoß

Untersuchungen über die absolute Lichtausbeute beim Ionen- und Atomstoß gibt es nur wenige. Döpel (32) hat die Ausbeute für Anregung von *He* 1. durch *H*-Atome und 2. durch Elektronen miteinander verglichen. Das Ergebnis enthält Fig. 9a und b. Nach Gailer (43) ist die Anregung des *Hg* durch *H*-Atome und Elektronen im Anregungsmaximum von der gleichen Größenordnung. Nach Hanle und Junkelmann (51, 58, 59) ist bei *H–Ar* und *D–Ar* die Ausbeute im Maximum der *Ar* I Linien fast gleich. Neumann (69) hat für die Stoßprozesse *H–Ar*, *He–Ar*, *Ar–Ar*, *He–He* und *H–He* die absolute Ausbeute bei 1000–5000 eV gemessen. Danach sind die Ausbeuten bei 5000 eV 10–100mal kleiner als im

Maximum der Anregungsfunktionen für Elektronenstoß. Da bei 5000 eV die Anregungsmaxima für Atomstoß noch nicht erreicht sind, würde dieser Unterschied kleiner werden, wenn man die Maxima vergleichen könnte. Im allgemeinen scheint also die Ausbeute für Ionenatomstoß und für Elektronenstoß im Anregungsmaximum nicht sehr verschieden zu sein.

Nach Döpel (32) wird *He* durch Protonen von 30 kV mindestens 10mal schwächer angeregt als durch *H*-Atome derselben Energie. Gailer (43) erhielt in *Hg* bei 16 kV mit Protonen eine mindestens 20mal schwächere Anregung als mit *H*-Atomen.

Maurer und Mehnert (62) bestimmten die Ausbeute der beim *Na*-Ionenstoß auf *He* entstehenden *Na*-*D*-Linie.

XII. Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes bei Stößen

(Wignersches Interkombinationsverbot)

1. Wesen des Spinerhaltungssatzes

Nach Wigner (16) gibt es innerhalb der Wellenmechanik zwei Gruppen von Erhaltungssätzen. Zu der ersten Gruppe zählen der Satz von der Erhaltung von Energie, Impuls und Drehimpuls. Diese drei Erhaltungssätze gelten uneingeschränkt. Zu der zweiten Gruppe gehören u. a. zwei Erhaltungssätze für den gesamten Elektronen- bzw. Protonenspin eines Atoms oder Moleküls. Der Satz von der Erhaltung des Drehimpulses fordert für ein angeregtes Atom, daß bei einer Lichtemission der gesamte Drehimpuls, bestehend aus dem Drehimpuls des Lichtquants relativ zum Atomkern, dem Drehimpuls aller Elektronen (Bahn und Spin) und dem Drehimpuls des Atomkerns unverändert bleibt. Der Spinerhaltungssatz verlangt, daß auch ein Teil des Gesamtdrehimpulses konstant bleibt z. B. bei *He* der resultierende Elektronenspin oder bei H_2 der resultierende Protonenspin. Die beiden genannten Spinerhaltungssätze gelten nicht uneingeschränkt. Sie sollen um so besser erfüllt sein, je kleiner die Beeinflussung des Spins durch das vom Elektronenumlauf um den Kern herrührende Magnetfeld ist. Man kann das anschaulich folgendermaßen verständlich machen: Wenn zwischen dem Elektronenspin und dem übrigen Atom keine Kräfte wirken, bildet der Elektronenspin ein abgeschlossenes System, für das der Drehimpulssatz gilt. Da aber bei allen Atomen mehr oder weniger große Kräfte auf den Spin wirken, kann man vom Spinerhaltungssatz nur erwarten, daß er nur bei solchen Atomen einigermaßen genau gilt, bei denen diese Kräfte sehr klein sind. Ein Maß für diese Wechselwirkungskräfte ist die sog. Multiplettaufspaltung in den Spektren der Atome und Moleküle. Da die Multiplettaufspaltung erfahrungsgemäß bei Atomen geringer Ordnungszahl sehr klein ist, dagegen bei größeren Ordnungszahlen — z. B. bei *Hg* — bald große Werte annimmt, sollte der Spinerhaltungssatz z. B. bei Li^+, *He* und H_2 am ehesten genau gelten.

Für Lichtausstrahlung kennt man in Übereinstimmung mit dieser theoretischen Forderung bei *He* praktisch keine Übergänge zwischen Par- und Orthohelium (Elektronenspin = 0 bzw. = 1), wie das *He*-Termschema in Fig. 10 zeigt; desgleichen sind Übergänge zwischen Ortho-H_2 (Protonenspin = 1) und Para-H_2 (Protonenspin = 0) unbekannt. Bei *Hg*, einem Atom mit bereits starker Multiplettaufspaltung gehören dagegen Übergänge zwischen Termen mit verschiedenem Elektronenspin bereits zu den stärksten Linien.

Genau wie bei Lichtausstrahlung sollte der Spinerhaltungssatz auch bei Stoßprozessen gelten, und zwar — aus denselben Gründen wie oben — am ehesten bei Stoßpartnern kleiner Ordnungszahl. Zur Prüfung des Spinerhaltungssatzes bei einem Stoßprozeß ist zu zeigen, daß die Summe der Spins beider Stoßpartner sich beim Stoß nicht ändert. Bisher sind immer Stöße von Atomen und Ionen mit zwei Valenzelektronen untersucht worden. Die Terme von Atomen mit zwei Valenzelektronen zerfallen in zwei Gruppen: Bei den Singulettermen stehen die beiden Valenzelektronen antiparallel ($\uparrow\downarrow$), d. h. der Gesamtspin ist = 0 (Fig. 10, links), dagegen stehen die beiden Elektronen bei den Triplettermen parallel ($\uparrow\uparrow$) und der Gesamtspin beträgt $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ (Fig. 10, rechts). Aus den beim Stoß auftretenden Singulett- oder Triplettlinien läßt sich also auf den Spin des emittierenden Atoms rückschließen. In diesem Abschnitt sollen die Arbeiten über den Spinerhaltungssatz bei Stoßprozessen behandelt werden.

Man kann den Spinerhaltungssatz bei zweierlei Stoßprozessen experimentell prüfen:

a) Beim Stoß von Kanalstrahlteilchen. Beide Stoßpartner befinden sich vor dem Stoß im Grundzustand und die Anregungsenergie wird der Bewegungsenergie entnommen.

b) Bei Stößen zweiter Art. Hierbei ist das stoßende Teilchen angeregt und überträgt bei einem thermischen Stoß seine Anregungsenergie auf das gestoßene. Kleine Unterschiede der beiderseitigen Anregungsenergien werden der thermischen Energie der Teilchen entnommen.

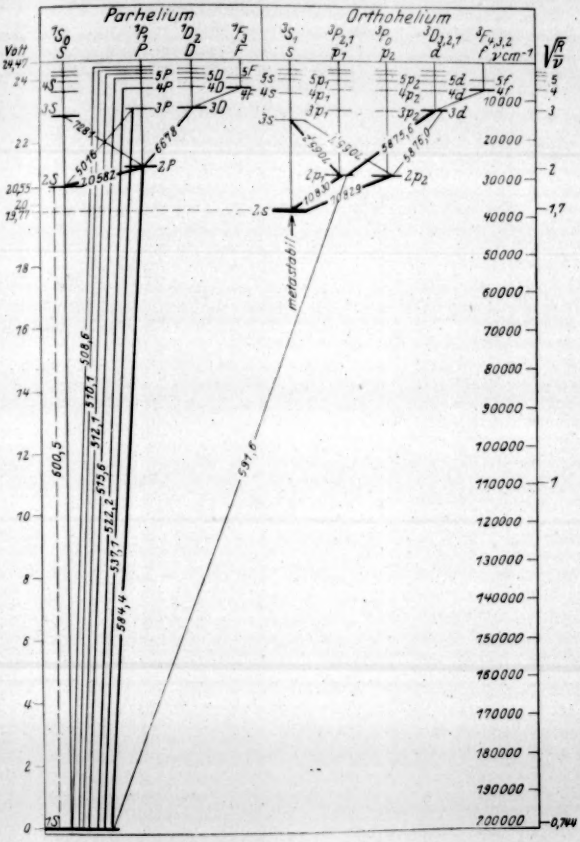

Fig. 10. *He*-Termschema. (Grotrian, Graphische Darstellung von Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen).

2. Stoß von Kanalstrahlteilchen

Zum Verständnis des Folgenden sei daran erinnert, daß der Grundzustand von *He* und Li^+ ein Singuletterm ist (Fig. 10). Wenn bei *He–He* oder Li^+–*He* nur einer der beiden Stoßpartner angeregt wird, kann nach dem Spinerhaltungssatz nur Singulettanregung stattfinden nach dem Schema:

$$\uparrow\downarrow_{\text{normal}} + \uparrow\downarrow_{\text{normal}} \longrightarrow \uparrow\downarrow_{\text{angeregt}} + \uparrow\downarrow_{\text{normal}}.$$

Bei der Anregung von Triplettermen bleibt beim Stoß der Gesamtspin nur dann ungeändert, wenn beide Stoßpartner zu einem Triplettterm angeregt werden nach dem Schema:

$$\uparrow\downarrow_{\text{normal}} + \uparrow\downarrow_{\text{normal}} \longrightarrow \uparrow\uparrow_{\text{angeregt}} + \downarrow\downarrow_{\text{angeregt}}.$$

Nach Energie- und Impulssatz sollten also bei *He–He* die „echten Einsatzpotentiale" der Singulettlinien bei $1 \cdot (2 \cdot 20$ bis $2 \cdot 25) = 40$ bis 50 eV und diejenigen der Triplettlinien bei $2 \cdot (2 \cdot 20$ bis $2 \cdot 25) = 80$ bis 100 eV liegen (siehe Abschnitt III und *He*-Termschema in Fig. 10). Nach dem Spinerhaltungssatz sollten also die echten Einsatzpotentiale der Triplettlinien ungefähr doppelt so groß wie diejenigen der Singulettlinien sein. Maurer (46) hat versucht, bei *He–He* solche Einsatzpotentiale zu messen. Die Versuchsgenauigkeit reichte aber bei so kleinen Energien wie 100 eV zu einer sicheren Messung der Einsatzpotentiale nicht mehr aus. Bei Li^+–*He* ist noch nicht nach echten Einsatzpotentialen gesucht worden. Gerade hier sind große Unterschiede zu erwarten, weil der niedrigste Tripletterm von Li^+ bereits sehr hoch – bei rund 70 eV – liegt. Auch fallen hier Einwände weitgehend fort, auf die weiter unten näher eingegangen werden wird.

Nach dem Spinerhaltungssatz sollten also Tripletterme immer gleichzeitig in beiden Stoßpartnern angeregt werden, d. h. die Quantenausbeute der Triplettlinien beider Stoßpartner sollte untereinander gleich sein. Maurer (61) fand, daß für Li^+–*He* bei 7000 eV die Triplettanregung von Li^+ wesentlich kleiner ist als diejenige von *He*. Nach dem Spinerhaltungssatz

hätte die Quantenausbeute bei Stoßpartnern so geringer Ordnungszahl praktisch gleich sein müssen. Von Döpel und Gailer stammen entsprechende Versuche für *He–Be*, *Mg*, *Ba*, *Sr* und *Hg* (33, 30, 50, 65, 66). Die Termsysteme von *Be*, *Mg*, *Ba*, *Sr* und *Hg* zerfallen genau wie diejenigen von *He* und Li^+ in Singulett- und Tripletterme und der Grundzustand ist ein Singulett-term. Nach Döpel und Gailer treten bei allen genannten Prozessen auf Spektralaufnahmen, welche starke *Be*-, *Mg*-, *Ba*-, *Sr*- und *Hg*-Triplettlinien enthalten, überhaupt keine *He*-Linien auf. Da der Spinerhaltungssatz nur bei Stoßpartnern kleiner Ordnungszahl streng gelten sollte, ist zumindest bei *He–Hg* dieses Ergebnis nicht verwunderlich. Bei diesen Versuchen benutzten Döpel und Gailer *He*-Atomstrahlen, welche durch Umladung von He^+-Kanalstrahlen entstanden waren. Nach allem, was wir über Umladungsvorgänge wissen, sollten die dabei entstehenden *He*-Atome sich überwiegend im Grundzustand, d. h. in einem Singulettzustand befinden. Prinzipiell kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Umladung auch metastabile *He*-Atome, d. h. Tripletterme entstehen. Diese letzteren könnten beim Zusammenstoß mit normalen *He*-Atomen Triplettlinien anregen, ohne daß der Spinerhaltungssatz verletzt würde nach dem Schema:

$$\uparrow\uparrow_{\text{metastabil}} + \uparrow\downarrow_{\text{normal}} \longrightarrow \uparrow\uparrow_{\text{angeregt}} + \uparrow\downarrow_{\text{normal}}.$$

Es ist deshalb keine sichere Deutung solcher Versuche mit *He*-Kanalstrahlen möglich (66). In den thermisch aus glühenden Salzen ausgelösten *Li*-Ionenstrahlen sind metastabile *Li*-Ionen nur in hier unbedeutender Menge anzunehmen, da deren Bildungsenergie mit rund 70 eV viel größer ist als die Ionisationsenergie eines normalen *Li*-Atoms.

Fig. 4a zeigt die Anregungsfunktionen einer *He*-Singulett- und einer Triplettlinie für Elektronenstoß in *He* (28). Die Triplettlinie erreicht kurz nach dem Einsatz ein steiles Maximum und fällt dann rasch ab, während die Singulettlinie erst bei viel größeren Spannungen ein flaches Maximum erreicht. Dieser unterschiedliche Verlauf der Singulett- und Triplettanregung soll nach Beutler und Eisenschimmel (18) so zustande kommen, daß bei der Triplettanregung das stoßende Elektron gegen ein *He*-Elektron mit antiparallelem Spin ausgewechselt wird nach dem Schema:

$$\uparrow_{\text{Elektron}} + \uparrow\downarrow_{\text{normales } He} \longrightarrow \downarrow_{\text{Elektron}} + \uparrow\uparrow_{\text{angeregtes } He}.$$

Nur bei einer Triplettanregung mit einem solchen Elektronenaustausch bleibt der gesamte Elektronenspin unverändert, wie das der Spinerhaltungssatz fordert. Da die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenaustausch mit zunehmender Energie, d. h. abnehmender Stoßdauer geringer wird, sollten die Triplettanregungsfunktionen kurz nach dem Einsatz wieder stark abfallen, wie beobachtet. Entsprechendes fand Maurer (46) für *He–He* (siehe Fig. 4b). Ein Vergleich der für *He–He* gemessenen Anregungsfunktionen mit denen für Elektronenstoß zeigt, daß bei *He–He* der Spannungsbereich von 0–6000 eV dem Gebiet 0–40 eV beim Elektronenstoß entspricht. Die Triplettlinien haben vor 6000 eV ein flaches Maximum, während dasjenige der Singulettlinien weit oberhalb 6000 eV zu suchen ist. Auch bei *He–He* scheint der Austausch von Elektronen eine Rolle zu spielen. Das entspricht qualitativ dem Spinerhaltungssatz.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die Kanalstrahlversuche gestatten keine eindeutige Aussage über die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes und zwar vor allem deshalb, weil metastabile Atome im Kanalstrahl nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

3. Stöße zweiter Art

Bei den im Folgenden zu besprechenden Stößen zweiter Art ist die Energie des stoßenden Teilchens im Vergleich zum vorigen Abschnitt sehr klein, und zwar gleich der thermischen Energie. Die Relativgeschwindigkeit beim Stoß ist 100–1000mal kleiner als bei den Versuchen mit Kanalstrahlen. Bei Stößen zweiter Art handelt es sich um Stöße zwischen angeregten und normalen Atomen. Dafür ein Beispiel:

	$He(4^1P)$ angeregt	+	$He(1^1S)$ normal	⟶	$He(1^1S)$ normal	+	$He(4^3D)$ angeregt
Termenergie	23,624 eV		0		0		23,618 eV
Spinanordnung	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\uparrow$
Spinsumme	0	+	0	=	0	+	1

(IX)

Die Energie eines angeregten *He*-Atoms in einem ^1P-Zustand wird auf ein normales *He*-Atom übertragen. Die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endterm – die sog. Resonanzverstimmung – wird der thermischen Energie der Stoßpartner entnommen oder in thermische

Energie verwandelt. Erfahrungsgemäß ist für Stöße zweiter Art der Wirkungsquerschnitt besonders groß, wenn die Resonanzverstimmung sehr klein ist. Das ist hier der Fall, wenn Ausgangs- und Endterm die gleiche Hauptquantenzahl – etwa wie oben gleich 4 – haben. Es werden also praktisch nur solche Stöße vorkommen, bei denen die Hauptquantenzahl erhalten bleibt. Bei *He* beträgt für solche Stöße zweiter Art die Resonanzverstimmung nur wenige Tausendstel eV. Die genaueren Werte enthält Tabelle V. Hier interessiert, daß diejenigen der Stöße zweiter Art, zwischen *He* ^1P-Termen und normalen *He*-Atomen, bei denen als Endterm keine Singulett-, sondern Tripletterme entstehen, dem Spinerhaltungssatz widersprechen (siehe Schema IX).

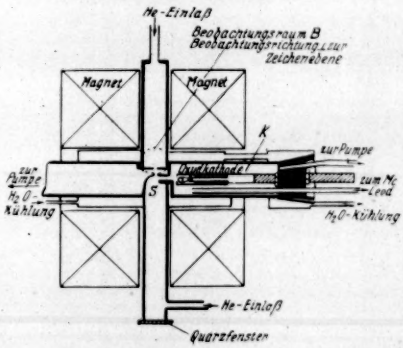

Fig. 11. Versuchsanordnung zur Beobachtung von Stößen zweiter Art zwischen normalen und angeregten *He*-Atomen [Maurer und Wolf (41)].

Lees und Skinner (25) schlossen aus ihren Versuchen auf das Vorkommen von Stößen zweiter Art nach Schema IX. Über denselben Gegenstand arbeiteten ausführlich Maurer und Wolf (41)[1]. Auf die letzteren Versuche soll hier näher eingegangen werden, weil sie die einzigen sind, welche eine einigermaßen gesicherte Deutung zulassen. Die Versuchsanordnung von Maurer und Wolf zeigt Fig. 11. Von der Oxydkathode verläuft nach links ein durch ein Magnetfeld zusammengehaltener Elektronenstrahl. Die Apparatur wird in der in Fig. 11 angegebenen Weise von *He* durchströmt. Auf dem Wege des Elektronenstrahls unterhalb S findet durch Elektronenstoß eine Anregung des Heliums statt. Ein Teil des dadurch entstehenden *He*-Lichts tritt durch die Spalte S in den Beobachtungsraum ein (durch einen Kreis gekennzeichnet). Hier kann nach bekannten Auswahlregeln nur die ultraviolette Resonanzserie (1^1S–n^1P) absorbiert werden, wobei nur n^1P-Terme entstehen können (siehe Termschema in Fig. 10). Zum großen Teil geben diese ^1P-Terme ihre Energie in Form von Licht ab, wobei außer der ultravioletten Resonanzserie (1^1S–n^1P) auch die sichtbare Serie (2^1S–n^1P) emittiert wird. Außer diesem *He*-Fluoreszenzlicht beobachten Maurer und Wolf aber auch andere Linien, und zwar solche mit ^1S, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D-Ausgangstermen. Maurer und Wolf erklären das Zustandekommen dieser weiteren Terme durch Stöße zweiter Art nach Schema IX. Primär entstehen also durch Lichtabsorption *He* ^1P-Terme und daraus sekundär durch Stöße zweiter Art andere *He*-Terme. Diese Deutung beruht auf Intensitätsmessungen an der *He*-Fluoreszenzerscheinung, und zwar

1. bei veränderlichem *He*-Druck in Raum B und
2. bei verschiedenen Elektronenströmen unterhalb des Spaltes S.

Wegen der Einzelheiten der Beweisführung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es ist hier von besonderer Wichtigkeit, daß aus den angedeuteten Messungen hervorgeht, daß im Raum B freie Elektronen oder metastabile *He*-Atome in nennenswerter Zahl nicht vorhanden waren. Hierin liegt der Fortschritt dieser Versuche gegenüber den Kanalstrahlversuchen des vorigen Abschnitts.

Durch eine Bestimmung der relativen Intensität im *He*-Fluoreszenzspektrum kamen Maurer und Wolf zu den quantitativen Ergebnissen der Tabelle V. Die Tabelle V gibt in Spalte II die relative Häufigkeit der verschiedenen Stöße zweiter Art an. Wenn durch Lichtabsorption 100000 *He*–^1P-Terme gebildet werden, entstehen daraus durch Stoß zweiter Art mit normalen *He*-Atomen die in Spalte II angegebenen anderen Terme. Die Werte gelten für einen *He*-Druck von 0,01 mm *Hg*. Die geringe Stoßausbeute rührt daher, daß die Stöße zweiter Art innerhalb der sehr kurzen Lebensdauer der *He*–^1P-Terme stattfinden müssen. Wenn man die gaskinetisch zu erwartenden Stoßzahlen mit den beobachteten Ausbeuten vergleicht, findet man, daß größenordnungsmäßig jeder gaskinetische Stoß zu einem Stoß zweiter Art führt. Die Gültigkeit des Spinerhaltungssatzes sollte sich ausdrücken z. B. in dem Zahlenverhältnis der Stöße zweiter Art, welche zu ^1D und zu

1) Die Darstellung enthält die Ergebnisse einer weiteren noch nicht veröffentlichten Arbeit (siehe auch Vortrag Maurer, Wolf: Über Stöße zweiter Art zwischen angeregten und normalen *He*-Atomen, Gautagung der Deutschen physikalischen Gesellschaft, Nauheim 1938).

Tabelle V

Ausgangs- und Endterm der beobachteten Stöße zweiter Art		Zahl der durch Stoß zweiter Art entstehenden *He*-Terme bezogen auf 100000 ^1P-Terme	Resonanzverstimmung in eV
$3^1P_{\lambda=5016}$ →	$3^3P_{\lambda=3888}$	7.3	0,079
	$3^3D_{\lambda=5876}$	42	0,013
$4^1P_{\lambda=3964}$ →	$4^1D_{\lambda=4922}$	560	0,006
	$4^3D_{\lambda=4472}$	115	0,006
	$4^1S_{\lambda=5047}$	< 25	0,068
	$4^3S_{\lambda=4713}$	≃ 10	0,148
$5^1P_{\lambda=3613}$ →	$5^1D_{\lambda=4388}$	630	0,003
	$5^3D_{\lambda=4026}$	370	0,003
	$5^1S_{\lambda=4437}$	< 20	0,034
	$5^3S_{\lambda=4120}$	< 13	0,071

Relative Ausbeute von Stößen zweiter Art zwischen angeregten und normalen *He*-Atomen. (Die λ-Indizes bezeichnen die Spektrallinien, durch welche die Intensität der angegebenen *He*-Terme gemessen wurde. Siehe auch das *He*-Termschema in Fig. 10.)

^3D-Termen führen. Diese Stöße zweiter Art unterscheiden sich nur darin, daß im zweiten Fall der Gesamtspin sich um $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ ändert. Das beobachtete Ausbeuteverhältnis beträgt nach Tabelle V für die Hauptquantenzahl $n = 4$:

$$(4^1P \rightarrow 4^1D)/(4^1P \rightarrow 4^3D) = 560/115 = 4{,}9.$$

Es entspricht qualitativ dem Spinerhaltungssatz, wenn die erlaubten $(4^1P \rightarrow 4^1D)$-Stöße häufiger sind als die verbotenen $(4^1P \rightarrow 4^3D)$-Stöße. Daß dieses Verhältnis beim Übergang zur Hauptquantenzahl $n = 5$ abnimmt, ist gleichfalls verständlich, weil der Spinerhaltungssatz auch mit zunehmender Hauptquantenzahl weniger streng erfüllt sein sollte. Was aber überrascht, ist das geringe Zahlenverhältnis von 4,9 ($n = 4$) bzw. 1,7 ($n = 5$). Wenn man berücksichtigt, daß bei *He* praktisch keine Triplett-Singulettübergänge vorkommen, scheinen die gefundenen, kleinen Verhältniswerte dem Spinerhaltungssatz zu widersprechen. Man kann aber aus diesen Versuchen nicht ohne weiteres auf die Ungültigkeit des Spinerhaltungssatzes schließen, weil diese Auswahlregel nur einer der Faktoren ist, von denen die gemessene Stoßausbeute abhängt. Vielleicht wirkt sich die bei beiden Stößen zweiter Art zwar gleiche, aber sehr kleine Resonanzverstimmung auf den Stoß $(4^1P \rightarrow 4^1D)$ anders aus als auf $(4^1P \rightarrow 4^3D)$. Ohne eine ausführliche Rechnung läßt sich das nicht übersehen. Die dazu notwendigen experimentellen Unterlagen sind nach dieser Untersuchung vorhanden.

Von Beutler und Eisenschimmel (18) stammen Versuche über Stoß zweiter Art von metastabilen *Kr*-Atomen mit normalen *Hg*-Atomen. Einer Glimmentladung in *He* mit *Hg*-Zusatz wird *Kr* von 0,004–0,6 mm Partialdruck zugesetzt. Durch diesen *Kr*-Zusatz werden gewisse *Hg*-Linien verstärkt, und zwar solche, deren Ausgangsterm in gleicher Höhe wie der metastabile *Kr*-Term (2^3S) liegt. Diese Intensitätszunahme wird gedeutet durch die Annahme, daß in der Entladung folgende Stöße zweiter Art vorkommen:

$$\underset{\text{(metastabil)}}{Kr(2^3P)} + \underset{\text{(normal)}}{Hg(1^1S)} \rightarrow \underset{\text{(normal)}}{Kr(1^1S)} + \underset{\text{(angeregt)}}{Hg(^3D,\ ^1D,\ \ldots)} \qquad (X)$$

Nach dem Spinerhaltungssatz sollten bevorzugt *Hg*-Tripletterme entstehen. Tatsächlich finden Beutler und Eisenschimmel, daß durch den *Kr*-Zusatz gewisse *Hg*-Triplettlinien eine stärkere Intensitätszunahme zeigen als die *Hg*-Singulettlinien gleicher Resonanzlage.

Nach Bonhoeffer und Harteck (10) bildet sich Para-H_2 bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei Hochspannungsentladungen nur langsam in Ortho-H_2 zurück. Daraus folgt, daß in der Mehrzahl der Stöße der Protonenspin erhalten bleibt.

Da der Spinerhaltungssatz sich genau wie andere Auswahlregeln aus der Wellenmechanik ergibt, kann an seiner Gültigkeit kaum gezweifelt werden. Auf der anderen Seite sprechen die Versuche über Stöße zweiter Art von angeregten mit normalen *He*-Atomen, wo er am ehesten gelten sollte, anscheinend gegen seine Gültigkeit. Dieser Widerspruch löst sich vielleicht, wie oben angedeutet, bei einer eingehenderen theoretischen Behandlung der speziellen Stöße zweiter Art.

XIII. Literaturverzeichnis

Zusammenfassende Arbeiten

1) W. Hanle und K. Larché, Die Lichtausbeute bei Stoßanregung. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 285, 1931.
2) W. Hanle, Anregung der Spektren. Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 9, 1936.
3) W. Hanle, Anregung der Spektren. Die Physik **2**, 85, 1934; **6**, 33, 1938.
4) R. Ritschl, Neuere Fortschritte in den Methoden der Atom- und Ionenstrahlforschung. Physik. Zeitschr. **38**, 141, 1937.
5) O. Beeck, Über den Durchgang langsamer positiver Ionen durch hochverdünnte Gase. Physik. Zeitschr. **35**, 36, 1934.

6) L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg, Braunschweig 1932.
7) P. M. Morse, Passage of positive Ions through Gases. Rev. mod. Phys. **4**, 577, 1932.
8) N. F. Mott und H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions. Oxford 1933.

Einzelarbeiten

Bis **1929**

9) A. I. Dempster, Phys. Rev. **8**, 652, 1916.
10) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929.
11) W. Bothe und H. Fränz, Zeitschr. f. Phys. **52**, 466, 1929.
12) W. Hanle und B. Quarder, Zeitschr. f. Phys. **54**, 819, 1929.
13) G. Joos und H. Kulenkampff, Physik. Zeitschrift **25**, 257, 1924.
14) C. H. Kunsman, Science **52**, 269, 1925.
15) L. T. Tate, Phys. Rev. **23**, 203, 1924.
16) E. Wigner, Nachr. der Ges. der Wiss. zu Göttingen, S. 379, 1927.
16a) W. Wien, Ann. **43**, 955, 1914.

1930

17) E. T. S. Appleyard, Proc. Roy. Soc. **128**, 330.
18) H. Beutler und W. Eisenschimmel, Zeitschrift f. phys. Chem. (B) **10**, 89.
19) B. Kirschstein, Zeitschr. f. Phys. **23**, 293, 1924.

1931

20) R. Döpel, Physik. Zeitschr. **32**, 858.
21) H. Murawkin, Ann. **8**, 353 und 385.
22) A. Güntherschulze und F. Keller, Zeitschr. f. Phys. **72**, 149.

1932

23) W. Hanle und K. Larché, Physik. Zeitschr. **33**, 884.
24) W. Hanle, Physik. Zeitschr. **33**, 245.
25) J. H. Lees und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. **137**, 173 und 186.
26) J. F. London, Zeitschr. f. Phys. **74**, 143.
27) P. B. Moon und M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. **137**, 463.
28) O. Thieme, Zeitschr. f. Phys. **78**, 412.

1933

29) H. Bondy und K. Popper, Ann. **17**, 425.
30) A. I. Dempster und R. E. Holzer, Phys. Rev. **43**, 365.
31) R. Döpel, Physik. Zeitschr. **34**, 199.
32) R. Döpel, Ann. **16**, 1.
33) R. Döpel und K. Gailer, Physik. Zeitschr. **34**, 827.
34) E. J. Jones, Phys. Rev. **44**, 707.
35) P. Keck und L. B. Loeb, Rev. of Sc. Instr. **4**, 486.
36) H. S. W. Massey und R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **142**, 142.
37) W. Henneberg, Zeitschr. f. Phys. **86**, 592.

1934

38) R. Döpel, Zeitschr. f. Phys. **87**, 350.
39) R. Döpel, K. Gailer und E. Wigner, Physik. Zeitschr. **35**, 336.
40) R. E. Holzer, Phys. Rev. **43**, 1153, 1933; **46**, 280.
41) W. Maurer und R. Wolf, Zeitschr. f. Phys. **92**, 100.

1935

42) A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. **155**, 123.
43) K. Gailer, Ann. **24**, 421.
44) R. Kollath, Zeitschr. f. Phys. **94**, 397.
45) E. S. Lamar, E. W. Samson und K. T. Compton, Phys. Rev. **48**, 886.
46) W. Maurer, Zeitschr. f. Phys. **96**, 489.
47) M. A. Tuve, O. Dahl und L. R. Havstad, Phys. Rev. **48**, 241.

1936

48) H. Bondy und V. Vanicek, Zeitschr. f. Phys. **101**, 186.
49) H. Bumann, Zeitschr. f. Phys. **101**, 1.
50) K. Gailer, Zeitschr. f. Phys. **103**, 303.
51) W. Hanle und R. Junkelmann, Physik. Zeitschr. **37**, 593.
52) O. Henle und W. Maurer, Physik. Zeitschr. **37**, 650.
53) J. Koch, Zeitschr. f. Phys. **100**, 669.
54) W. Maurer, Zeitschr. f. Phys. **101**, 323.
55) W. Maurer, Zeitschr. f. Phys. **104**, 113.
56) H. Poeverlein, Ann. **27**, 92.
57) O. Peter, Ann. **27**, 299.

1937

58) W. Hanle, Physik. Zeitschr. **38**, 995.
59) R. Junkelmann, Zeitschr. f. Phys. **107**, 561.
60) E. Lutze, Zeitschr. f. Phys. **105**, 445.
61) W. Maurer, Zeitschr. f. Phys. **104**, 658.
62) W. Maurer und K. Mehnert, Zeitschr. f. Phys. **106**, 453.
63) H. Moser, Ann. **28**, 97.
64) F. Wolf, Ann. **28**, 361.

1938

65) K. Gailer, Zeitschr. f. Phys. **108**, 580.
66) K. Gailer, Physik. Zeitschr. **39**, 407.
67) A. Kotecki, Zeitschr. f. Phys. **108**, 640.
68) H. Meyer, Vortrag auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutsch. Physik. Ges., Gießen, Februar 1938.
69) V. Neumann, Diss. Jena 1938.
70) R. Koops, Ann. **38**, 57.

Literaturverzeichnis, nach Stoßprozessen geordnet

(Die fett gedruckten Arbeiten enthalten Anregungsfunktionen)

I. Anregung durch Elektronenstoß (1, 2, 3, 28).
II. Anregung durch Protonen (32, 43, 38).
III. Anregung durch negative H-Atome (31).
IV. H, D–He (**32**, **51**, **58**, **59**, **69**).
V. H, D–Ar (**58**, **59**, **60**, **69**).
VI. H–Na^+K (32).
VII. H–Hg (**43**).
VIII. H–Be, Mg, Sr, Ba (50, 65, 66).
IX. He–He (**46**, **69**).
X. He–Ar (69).
XI. He–Hg (33, 39).
XII. He–Be, Mg, Sr, Ba (50, 65, 66).
XIII. Ne, Ne^+–Ne (12).
XIV. Ar–Ar **69**).
XV. Edelgasionen gegen Edelgasatome (**23**, 24).
XVI. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+–He (**49**, **54**, **55**, **61**, 62).
XVII. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+–Hg (15, 17, 19, **34**, 52).
XVIII. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+–H_2 (55, 62).
XIX. K–He (49).
XX. Hg^+–Hg (15, 23, **63**).

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 27. Dezember 1938)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Kenneth C. Bailey, The Retardation of chemical reactions. 479 Seiten. London 1937. Edward Arnold & Co.

Das Buch bringt eine umfangreiche Zusammenstellung von Reaktionen, welche aus besonderen Gründen verzögert ablaufen. Nicht gemeint sind hierbei Verzögerungen, welche durch Erniedrigung der Temperatur oder durch den Einfluß des Massenwirkungsgesetzes bedingt sind. Es erscheint sonderbar, daß es bisher über dieses wichtige Gebiet noch keine Darstellung in der Literatur gegeben hat, obwohl derartige Reaktionsbeeinflussungen für Wissenschaft und Praxis von größter Bedeutung sind.

Einen besonders weiten Raum nehmen in dem vorliegenden Buche die Oxydationsreaktionen ein. Von anderen wichtigen Kapiteln seien besonders hervorgehoben: die Wirkung von Antiklopfmitteln, die Verhinderung der Alterung von Gummi, die Verhinderung der Korrosion, Beeinflussung von Veresterungen und Verseifungen, von Polymerisationsvorgängen u. a. m.

Das Buch gibt in dieser sorgfältigen Zusammenstellung dem Wissenschaftler wie dem Praktiker eine Fülle von Anregungen.

Besonders hingewiesen sei auf das ausführliche Literaturverzeichnis mit 1630 Angaben.

Carlsohn

L. Brillouin, Les tenseurs en mécanique et en élasticité. Gr.-8°. 370 S. Mit 111 Figuren. Paris 1938. Masson et Cie. 120 fr.

Das vorliegende Werk des bereits mit mehreren auch ins Deutsche übersetzten Lehrbüchern hervorgetretenen Verfassers trägt eine durchaus persönliche Note. Es handelt sich weder um ein Lehrbuch im gewöhnlichen Sinne, noch um eine ausgesprochene Monographie eines in sich abgeschlossenen Gebietes der Physik, sondern es zerfällt in mehrere nur relativ lose zusammenhängende Abschnitte, die dann wieder, jeder für sich, gerade in den Fragen besonders ausgeführt sind, die den Verfasser besonders interessieren. Diese seine Vorliebe, in seinen Büchern gewisse spezielle Fragen überaus eingehend zu behandeln, ist aus anderen Werken des Verfassers bereits bekannt. Diese speziellen Kapitel bieten für den Fachmann eine ergiebige Fundgrube von neuen Gedanken und Ergebnissen, eignen sich aber gerade wegen ihrer sehr weitgehenden Spezialisierung nur bedingt für ein Einführungsstudium in das betreffende Gebiet.

Das vorliegende Werk hat den Zweck, die Methoden der Tensorrechnung und ihre Anwendung auf die Mechanik der Punkte und der elastischen Medien zu behandeln. Der erste Teil (Kapitel I bis VII) bringt eine Einführung in den Tensorkalkül, wobei zu begrüßen ist, daß die Tensorrechnung zunächst ganz im Rahmen der affinen Geometrie entwickelt wird, wodurch die auftretenden Begriffe geometrisch besonders anschaulich gemacht werden können, und dann erst zur allgemeinen Riemannschen Metrik übergegangen wird. Außerdem ist die besonders eingehende Diskussion des Unterschiedes zwischen Tensordichten und -kapazitäten sehr instruktiv.

Im zweiten Teil werden die Anwendungen der Tensorrechnung auf die unrelativistische Mechanik der Punkte und der elastischen Medien behandelt. Kapitel VIII bringt die Umschreibnng der Variationsprinzipien und der daraus folgenden Differentialgleichungen der Punktmechanik in den Formalismus des allgemeinen Tensorkalküls. Einige Beispiele, wie die Ableitung der Flieh- und Coriolis-kraft, zeigen den Vorteil dieser Umschreibung. Im IX. Kapitel wird die entsprechende Umformung für die Schrödingergleichung und für die Vertauschungsrelationen vorgenommen, wobei jedoch über den Rahmen des durch den Buchtitel gegebenen Stoffes hinaus auch spezielle Fragen der Wellenmechanik, wie die Ausbreitung von Wellengruppen, die mit Tensorrechnung nichts zu tun haben, behandelt werden.

Die letzten drei Kapitel sind der Elastizitätstheorie gewidmet. Und zwar bringt Kapitel X die ausführliche Ableitung der elastischen Grundgleichungen, auch für anisotrope Medien. Kapitel XI und XII, welche sich mit der Ausbreitung elastischer Wellen und mit der Quantentheorie fester Körper beschäftigen, greifen zwar nicht mehr auf die Methoden der Tensorrechnung zurück, interessieren aber gerade besonders durch die eingehende Behandlung der darin angeschnittenen Fragen.

Wie eingangs betont, wird das vorliegende Werk dem Fachmann wie auch fortgeschrittenen Physikstudenten viele neue Anregungen und Einzelheiten bringen.

F. Sauter

E. Fermi, Moleküle und Kristalle. Autorisierte Übersetzung von M. Schön und K. Birus. 8°. VII und 234 S. Mit 55 Abb. Leipzig 1938. J. A. Barth. Brosch. RM 18.50, geb. RM 20.—.

Das 1934 auf Italienisch erschienene Buch (besprochen in dieser Zeitschrift **35**, 378, 1935) hat hier eine gute Übersetzung gefunden. Bei aller Treue gegenüber dem Sinn des ursprünglichen Textes haben die Übersetzer durch eine gewisse Freiheit in der Formung der Sätze ein sehr lesbares, gar nicht an eine Übersetzung erinnerndes Deutsch erzielt. Sie haben einige Erläuterungen hinzugefügt, wo der Urtext etwas zu knapp erschien; sie haben ferner einige schöne Wiedergaben von Spektralaufnahmen eingestreut, die auf dem guten Papier vorzüglich herauskamen (während die wenigen photographischen Aufnahmen der italienischen Ausgabe auf dafür ungeeignetem Papier gedruckt waren).

Die Übersetzung wird hoffentlich dem Buch von Fermi, das sich in sorgfältiger Auswahl auf das Wichtigste beschränkt und dieses an einfachen Beispielen klarmacht, die Beachtung verschaffen, die es verdient. Mit seiner Verständlichkeit ist es auch geeignet für Vertreter der Nachbarwissenschaften, die die Ergebnisse der Physik der Molekeln und Kristalle benutzen.

F. Hund

„Hydrophobic Colloids" Symposium. D. B. Centen's Uitg. Mij. N. V. Amsterdam 1938. 180 S. Holl. Gulden 4.—.

Das im vergangenen Jahr in Utrecht von der „Nederlandsche Chemische Vereeniging" veranstal-

tete Kolloidsymposium befaßte sich mit dynamischen Eigenschaften hydrophober Suspensionen und Emulsionen. So wurden Potentialkurven an Grenzflächen, Struktur der Doppelschicht und ihr Einfluß auf das gesamte disperse System, ferner lyotrope Effekte in lyophoben Systemen und schließlich in zwei ausführlicheren Beiträgen die Emulsionen und ihre technische Verwertbarkeit behandelt. Die Vorträge und auch die anschließenden Diskussionen sind in dem vorliegenden Heft zusammengefaßt, das darum schon sehr lesenswert ist, weil die hier bearbeiteten Gebiete in letzter Zeit leider etwas zu wenig beachtet werden, obwohl sie — nicht nur vom technischen Standpunkt — von eminenter Wichtigkeit sind. Rogowski

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Hauptredakteur Erich Pietsch. 8. Auflage. Gr.-8°. Berlin. Verlag Chemie G. m. b. H. 1938.

1. Systemnummer 25: Cäsium, Lieferung 2: Verbindungen des Cäsiums und Ekacäsium. XXIX und 163 S. Mit 5 Abb. Brosch. RM 29.—.

In der beim Gmelin nun schon hinlänglich bekannten kritischen Vollständigkeit werden in dieser Lieferung die Verbindungen des letzten Alkalimetalls abgehandelt. Ein besonderer Anhang gilt der Frage nach der Existenz des Elements 87, des Ekacäsiums. Nachdem die dafür anzuführenden sowie die sie widerlegenden Arbeiten mit vorbildlicher Sachlichkeit und bekanntlich negativem Resultat besprochen sind, werden die aus dem periodischen System vorausgesagten Eigenschaften ausführlichst dargestellt, als ob es sich um ein existierendes Element handelte. Man fragt sich, ob diese Zusammenstellung von Gedankenexperimenten wirklich irgendwie nützlich ist.

2. Systemnummer 39: Seltene Erden. Lieferung 1: Einleitender Überblick, Geschichtliches, Vorkommen. III und 122 S. Mit 7 Abb. Brosch. RM 19.—.

Wieder nimmt die Redaktion eine neue und notwendige Aufgabe in Angriff: die monographische Behandlung der Seltenen Erden, die ja seit Jahren im Vordergrund des chemischen, physikalischen und geochemischen Blickfeldes stehen. Aus der ausführlichen Bibliographie ersieht man, daß die letzte Zusammenfassung in der 7. Auflage des alten „Gmelin-Kraut" immerhin schon zehn Jahre alt ist. Geplant ist, in einem Allgemeinen Teil für die 17 Erdelemente gemeinsam Geschichte, Vorkommen, Gruppeneigenschaften, Trennungsprinzipien und Allgemeines zur Atomgewichtsbestimmung zu besprechen, während der Spezielle Teil dann das Einzel- und Zahlenmaterial in üblicher Weise für die einzelnen Elemente getrennt bringen wird. Heute liegt der Anfang des Allgemeinen Teiles vor. Nach einer sehr lesenswerten Darstellung der Entdeckungsgeschichte und ihrer gedanklichen Grundlagen wird das Vorkommen eingehend und gründlichst abgehandelt, wobei erfreulicherweise besonderer Wert auf die neueren kristallo- und geochemischen sowie Häufigkeitsbetrachtungen gelegt wird.

3. Systemnummer 27: Magnesium, Teil B (Verbindungen), Lieferung 3: Verbindungen mit C (Rest), Si, P, As, Sb, Bi. XIV und 91 S. Mit 3 Abb. Brosch. RM 16.—.

Die Behandlung der Magnesiumverbindungen wird fortgesetzt. Hervorzuheben sind aus diesem Heft die als Isolatoren, feuerfeste Massen und Adsorbentien wichtigen Magnesiumsilikate, wie Olivin, Serpentin, Asbest u. dgl.

G.-M. Schwab

James Jeans, Die Musik und ihre physikalischen Grundlagen. Stuttgart u. Berlin 1938. Deutsche Verlagsanstalt. RM 6.75.

Das neue Buch des bekannten Forschers beschäftigt sich nicht wie manche seiner früheren allgemeinverständlichen Werke mit den neuesten Erkenntnissen auf den Gebieten der Astrophysik und Atomphysik, sondern hat sich die Aufgabe gestellt, die physikalischen Grundlagen der Musik und damit wohl des populärsten Gebiets im Reich der Kunst darzulegen. Wenn daher der Verfasser alle wichtigen Fragen der physikalischen und physiologischen Akustik von der Entstehung und physikalischen Charakterisierung der Klänge und Geräusche über die Fortpflanzung und Absorption des Schalls bis zu seiner Aufnahme durch das Ohr und die mit den Eigenschaften des Ohrs zusammenhängende Definition der Lautstärkeskala behandelt, so läßt er doch dabei nie die Beziehung zur Musik außer Acht, sondern bringt die Behandlung der Tonentstehung in engsten Zusammenhang mit den Eigenschaften unserer Musikinstrumente oder die Darlegung der Fortpflanzung und Absorption mit der Frage der Akustik der Konzertsäle. Auch dem Problem der Konsonanz und Dissonanz ist ein besonderes Kapitel gewidmet, in dem neben der Beziehung vom Wohlklang und Mißklang zu den Verhältnissen der Schwingungszahlen und zum Auftreten von Schwebungen auch eine Darlegung der physikalischen Entstehung der Tonleitern und der Stimmungssysteme (reine, temperierte Stimmung) gegeben ist, die zu einem Ausblick auf die mögliche Weiterentwicklung der Musik führt. Das ganze Buch ist außerordentlich klar und anschaulich geschrieben, und der Verzicht auf alle mathematischen Formeln beeinträchtigt in keiner Weise die physikalische Strenge der verwendeten Darlegungsmethoden. So werden z. B. bei der Behandlung der Blasinstrumente, also der Schwingungen von Luftsäulen, die neueren Erkenntnisse über Entstehung und Ablösung von Wirbeln gebracht und durch gute Abbildungen veranschaulicht. Außer den Musikern und Musikliebhabern kann daher auch der Physiker und Naturwissenschaftler das Buch mit Genuß lesen. W. Ramm

Kalender der Technik 1939. Herausgegeben im Auftrage des Vereines deutscher Ingenieure. Bearbeitet von M. Conzelmann. 15 × 21 cm. 156 Blatt. Berlin 1938. VDI-Verlag. RM 2.50 (VDI-Mitglieder RM 2.25).

Das erstemal erscheint hier ein Wandabreißkalender der Technik. Er enthält ausgezeichnete bildliche Darstellungen aus allen Gebieten der Technik aus alter und neuer Zeit, wobei die letztere bevorzugt ist. Als Begleittext dienen entsprechende

Äußerungen berühmter Techniker und anderer Großer aus Deutschlands Geschichte und Gegenwart. Der Gebrauchswert des Kalenders wird dadurch erhöht, daß jedes Sonntagsbild auf Karton gedruckt und zum Gebrauch als Postkarte ausgestattet ist. Der Kalender wird sich sicher in allen technisch interessierten Kreisen viele Freunde erwerben. L. Schiller

J. J. von Littrow, Die Wunder des Himmels. Gr.-8°. 579 S. Bonn und Berlin 1939. Ferd. Dümmler. RM 6.80.

Es ist gewiß eine Seltenheit, daß ein Buch aus den exakten Naturwissenschaften mit seiner 10. Auflage auf eine mehr als 100jährige Geschichte seines Bestehens zurückblicken kann. Wer die von Prof. Becker in Bonn besorgte Jubiläumsausgabe von Littrows altbewährter volkstümlicher Darstellung der Astronomie durchblättert, wird begreifen, wieso diesem Werk ein solches Alter beschieden ist. Sein hervorstechendstes Merkmal ist fraglos die lückenlose Universalität, mit der sich das gesamte Wissensgebiet der Astrometrie und Astrophysik vor dem Leser entrollt. Diese Universalität erfordert natürlich auf der anderen Seite eine Begrenzung in der Behandlung der Einzelfragen, die sich jedoch mit der Beschränkung, die jedem allgemeinverständlichen Werk auferlegt werden muß, in glücklicher Weise vereint. Auch scheint die mengenmäßige Aufteilung des Stoffes, die gegenüber der vorangegangenen Auflage (1910) wohl eine Änderung erfahren hat, richtig getroffen zu sein; die auch das Publikum mehr interessierenden astrophysikalischen Fragen beanspruchen mehr als die Hälfte des Raumes. Trotz seines Alters und der verschiedenen Neubearbeiter im Laufe der Zeit hat das Buch seinen einheitlich epischen und durch die sprachliche Klarheit unbeschwerten Charakter behalten. Wohl mit Rücksicht auf den ebenfalls volkstümlichen Preis hat man eine weniger neuzeitlich anmutende Ausstattung gewählt.
H. Haber

Heinz Richter und John F. Rider, Die Kathodenstrahlenröhre. Ihre vielseitige Anwendung in Technik, Naturwissenschaft und Medizin. Unter autorisierter Benutzung von John F. Rider, „The Cathode-Ray-Tube At Work" frei bearbeitet von Ing. Heinz Richter. IX und 331 S. mit 486 Abb. Stuttgart 1938. Franckhsche Verlagshandlung. RM 24.—.

Das Werk hat sich zur Aufgabe gestellt, in acht Kapiteln Theorie und Wirkungsweise sowie ganz besonders die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Kathodenstrahlenröhren darzustellen. Der Hauptwert wird auf eine Darstellung gelegt, die es jedermann ermöglichen soll, mit einem Kathodenstrahlenoszillographen zu arbeiten, falls er sich davon einen Vorteil verspricht. Denn man hat beim Lesen des Buches den Eindruck, daß der Verfasser die Scheu vor der Benutzung der Kathodenstrahlenoszillographen, die seiner Meinung nach heute wohl noch sehr verbreitet ist, beseitigen möchte.

Es ist sicherlich ein lobenswertes Unterfangen, für einen viel weiteren Kreis als den der „Fachmänner" über diese Dinge zu schreiben. Es ist ebenso lobenswert, bei der Darstellung für diesen Kreis, von dem man nach Ansicht des Verfassers nicht verlangen kann, daß „er sich vor Gebrauch des Kathodenstrahlenoszillographen in tiefschürfender Weise mit der Physik der Braunschen Röhre vertraut macht", möglichst wenig an Physik und vor allem an Mathematik vorauszusetzen. Aber diese Art der Darstellung birgt doch eine große Gefahr in sich: die nämlich, daß der Verfasser der Versuchung unterliegt, alle Vorgänge und Überlegungen bewußt ganz elementar darstellen zu wollen. Ein Verfahren, das oft an Langatmigkeit krankt und zudem den Nachteil hat, den Leser viel zu wenig zum Mitdenken zu zwingen.

Daß bei dem vorliegenden Werke diese Gefahr umgangen worden sei, ist mit gutem Gewissen nicht zu bejahen. Es mutet einen seltsam an, wenn man an Stelle einer ganz einfachen „mathematischen Beziehung", die nicht mehr als die Rechenregeln des täglichen Lebens erfordern würde, z. B. auf S. 166 eine Tabelle findet, die zudem nur für einen besonders angenommenen Fall gilt. Im 7. Kapitel — Anwendung der Kathodenstrahlenröhre in anderen Zweigen der Technik und Naturwissenschaft — werden die Möglichkeiten sehr ausführlich besprochen, leider aber im Gegensatz zu den vorausgegangenen Kapiteln fast in keinem Fall mit Abbildungen von Oszillogrammen belegt. Ferner ist leider in Zweifel zu ziehen, daß irgendein Techniker oder Naturwissenschaftler auf Grund der Kenntnis dieser Anleitung zum Oszillographieren auch in der Lage sein wird, schwierige Oszillogramme zu deuten. Hierin dürfte der schwerwiegendste Vorwurf, den man gegen das Buch erheben kann, liegen. Einer etwaigen Neuauflage wäre weniger Umfang, also mehr Kürze in Beschreibung und Abbildungen sicherlich dienlich, ein Verfahren, aus dem auch der Verlag, der sich der Ausstattung mit großer Liebe angenommen hat, seinen Nutzen ziehen dürfte. G. Otterbein

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Karl Friedrich Jahr für organische und analytische Chemie (bisher in Greifswald), an der Universität Berlin Dr. Herbert Knothe für Mathematik, an der Technischen Hochschule Dresden Dr.-Ing. Kurt Schwabe für Physikalische Chemie und Elektrochemie, sowie Zellstoffchemie, an der Technischen Hochschule Hannover der Abteilungsleiter bei den Junkerswerken in Dessau Boris von Schlippe für Flugtechnische Konstruktionen, an der Universität Bonn Dr. Bernhard Sticker für Astronomie.

Ernannt: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Graz Dr. Viktor F. Hess zum ord. Professor der Fordham University in New York, der a. o. Professor der Physik an der Universität Wien Dr. Josef Mattauch zum Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, der a. o. Professor an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Gottwald Fischer zum ord. Professor der Chemie an der Universität Würzburg.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Physik an der Wirtschaftshochschule Berlin Dr. Friedrich Franz Martens.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. VI. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.